Diazoverbindungen der Fettreihe,

eine neue Klasse von organischen Körpern, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoverbindungen entstehen.

Habilitationsschrift

der

Hohen philosophischen Facultät

der k. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur

Erlangung der venia legendi

vorgelegt von

Dr. Theodor Curtius

Assistent am chem. Laboratorium der k. Akademie der Wissenschaften zu München.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1886.

Diazoverbindungen der Fettreihe,

eine neue Klasse von organischen Körpern, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoverbindungen entstehen.

Habilitationsschrift

der

Hohen philosophischen Facultät

der k. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur

Erlangung der venia legendi

vorgelegt von

Dr. Theodor Curtius

Assistent am chem. Laboratorium der k. Akademie der Wissenschaften zu München.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1886.

Diazoverbindungen der Fettreihe,

eine neue Klasse von organischen Körpern, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoverbindungen entstehen.

Dem hochverehrten Meister

Herrn

Professor Dr. A. von Baeyer

der dankbare Schüler.

Inhaltsübersicht.

Seite

A. Einleitung. — Betrachtungen über die Constitution der diazotirten Fettsäuren. — Vergleich zwischen aromatischen und fetten Diazoverbindungen 1

B. Experimentelle Untersuchungen. —

I. Abtheilung: **Existenz und Bildung von fetten Diazoverbindungen. — Ihre Beständigkeitsformen.**

Allgemeine Reaction auf Amidosäuren 15
Chlorhydrate der Amidosäureaether 16
Nitrite der Amidosäureaether 20
Darstellung von Diazoessigaether 23
Allgemeine physicalische Eigenschaften der Diazoessigsäureaether 27
Zusammensetzung derselben 28
Diazoessigsäuremethylaether 28
Diazoessigsäureaethylaether 29
Diazoessigsäureamylaether 30
Diazoessigsaure Salze 30
Diazoacetamid 33
Diazobernsteinsäureaether 35
Diazosuccinaminsäuremethylaether 38
Diazosuccinaminsäureaethylaether 38
Beständigkeitsformen der Diazofettsäuren 39
Salpetrige Säure und Aminbasen der Fettreihe . . 40
Salpetrige Säure und Aldehydammoniak 40

II. Abtheilung: **Umwandlungsproducte der fetten Diazoverbindungen.**

1) Derivate, bei denen unter dem Einfluss fremder Körper der Stickstoff der Diazoverbindung vollständig eliminirt wird, oder vollständig erhalten bleibt. —

Seite

Allgemeine Betrachtungen 41
Bestimmung des Stickstoffs in Diazoverbindungen auf nassem Wege 45
Titriren des Stickstoffs mittelst Jod 50
Diazoessigaether und Wasser 53
Diazobernsteinsäureaether und Wasser . . . 54
Diazoessigaether und Alkohol 56
Diazoessigaether und organische Säuren . . . 58
Diazoessigaether und Halogenwasserstoffsäuren . . 62
Diazoessigaether und Halogene 67
Diazoacetamid und Jod 67
Diazosuccinaminsäureaether und Halogene . . . 70
Diazoessigaether und Aldehyde 72
Diazoessigaether und Ketone 77
Diazoessigaether und aromatische Kohlenwasserstoffe 79
Diazoessigaether und Anilin 84
Diazoessigaether und Säureamide 85
Diazoessigaether und Phenylhydrazin 86
Diazoessigaether und Säurechloride 87
Diazoessigaether und Phosphorpentachlorid . . 87
Oxydation der Diazoverbindungen 87
Reduction der Diazoverbindungen.
Diazoessigaether 88
Diazobernsteinsäureaether 89
Hydrazinessigaether, Hydrazinbernsteinsäureaether . 91

2) Derivate, welche einer partiellen Abspaltung des Stickstoffs der Diazoverbindungen ohne den Eingriff fremder Körper ihre Entstehung verdanken. — „Azinverbindungen".
Unsymmetrische Azinbernsteinsäure 93
Symmetrische Azinbernsteinsäure 96
Azinverbindungen der aromatischen Reihe . . 100

III. Abtheilung. **Ueber Pseudodiazoacetamid** . . . 102
Tabelle, den Unterschied zwischen Diazoacetamid und Pseudodiazoacetamid betreffend 115

Einleitung.

Seit Piria (1848)[1]) aus Asparagin Aepfelsäure und Strecker[2]) aus Glycocoll Glycolsäure, aus Hippursäure Benzoylglycolsäure[3]) dargestellt haben, sind Amidoverbindungen der Fettreihe, namentlich nach der Entdeckung der aromatischen Diazoverbindungen durch Griess[4]) (1860) häufig genug der Einwirkung der salpetrigen Säure unterworfen worden. Hatte man doch lange bevor Griess die uns heute so geläufig gewordenen Diazoverbindungen der aromatischen Reihe darzustellen gelehrt hat, schon wiederholt die Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Amidokörper studirt, ohne zu stickstoffreicheren Verbindungen zu gelangen. So hatte Hunt[5]) 1848 schon gefunden, dass Anilin durch den Einfluss dieses Gases unter Stickstoffentwicklung Phenol bildet und Gerland[6]) 1853 aus Amidobenzoesäure in entsprechender Weise Oxybenzoesäure dargestellt etc. Man hatte hier eben immer unter Bedingungen gearbeitet, welche nur das eigentliche Endproduct des Processes — in den gegebenen Fällen Phenol und Oxybenzoesäure — zu gewinnen gestatteten und übersah die vorhergehende Bildung von Diazoverbindungen. Aber so sehr man sich auch in der Folge bemühte den Weg, welchen Gries bei der Diazotirung aromatischer Verbindungen eingeschlagen hatte, auf Körper der Fett-

1) Piria: Ann. Ch. Ph. 68, 348; — 2) Strecker: ib. 80, 34; — 3) Strecker: Ann. Ch. Ph. 68, 54; — 4) Griess: Ann. Ch. Ph. 113, 205; — 5) Hunt: Ann. Ch. Ph. 76, 285; Jahrb. 1849, 390; — 6) Gerland: Ann. Ch. Ph. 86, 147.

reihe zu übertragen, gelang es nicht, die stickstoffreichen Zwischenproducte zu fixiren, indem die Reaction stets weiter bis zur völligen Eliminirung des Stickstoffs verlief.

Auf anderem Wege gelang es allerdings Körper darzustellen, welchen eine ähnliche Constitution zugeschrieben werden musste, wie dem Diazo- resp. Azobenzol.

Es sind dies das Diazoaethoxan $\begin{matrix} C_2H_5ON \\ \| \\ C_2H_5ON \end{matrix}$, welches Zorn[1]) durch Einwirkung von Jodaethyl auf Nitrosylsilber erhielt, und das Kalisalz der Diazoaethansulfonsäure $\begin{matrix} C_2H_5N, \\ \| \\ KSO_3N \end{matrix}$

welches E. Fischer[2]) durch Oxydation einer der von ihm entdeckten Hydrazinverbindungen, der Aethylhydrazosulfonsäure $C_2H_5NHNHSO_3H$ mit gelbem Quecksilberoxyd darstellte. Erwähnung finden mag hier ferner noch die Entdeckung der sogenannten gemischten Azoverbindungen durch V. Meyer[3]), welche eine Annäherung an eigentliche fette Azoverbindungen insofern zeigen, als in ihnen die Gruppe $(N=N)''$ einerseits allerdings mit einem Benzolkern, andererseits aber mit dem Kohlenstoffatom eines fetten Kohlenwasserstoffrestes verbunden ist.

Seit dem Frühjahr 1883 habe ich durch eine Reihe von Untersuchungen[4]) über die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Aether der fetten Amidosäuren den Nachweis geliefert, dass in den Fettsäuren zwei Wasserstoffatome durch zwei Stickstoffatome vertreten werden können und eine Klasse von Verbindungen erhalten, welche sich an die Diazo- und Azoverbindungen der aromatischen Reihe anschliessen. Der Grund,

---

1) Zorn: B. d. ch. G. 11, 1630; — 2) E. Fischer: Ann. Ch. Ph. 199, 300; — 3) V. Meyer: B. d. ch. G. 9, 385; 4) Curtius: ib. XVI, 754. Anm.; — ib. XVI, 2230; — ib. XVII, 953; — ib. XVII, 959; ib. XVIII, 1283; Curtius u. Koch: ib. XVIII. 1294.

wesshalb diese Eigenschaft der fetten Säuren früher nicht beobachtet wurde, liegt wohl hauptsächlich darin, dass fette Diazoverbindungen in Form der freien Säuren selbst nicht existenzfähig sind, sondern nur in der ihrer Salze, Aether und Amide, früher aber zum Studium dieser Reaction die freien Amidosäuren ausschliesslich herangezogen worden zu sein scheinen.

Das Resultat der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren lässt sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

Durch die Einwirkung eines Nitrits auf das Chlorhydrat eines Amidofettsäureaethers bildet sich zunächst das salpetrigsaure Salz des betreffenden Aethers. Dieses geht spontan oder auf Zusatz eines wasserentziehenden Mittels unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser in die Diazoverbindung des betreffenden Fettsäureaethers über.

$$\underset{\text{Salpetrigsaurer Glycinaether}}{NOOH \,.\, NH_2CH_2CO_2C_2H_5} = \underset{\text{Diazoessigäther}}{N_2\, CHCO_2C_2H_5} + 2H_2O.$$

Letztere sind sämmtlich durch das zweiwerthige Radical (die sogenannte Diazogruppe) $\left(C\begin{smallmatrix} N \\ \| \\ N \end{smallmatrix} \right)''$ characterisirt und als aetherificirte Fettsäuren zu definiren, in welchen zwei Wasserstoffatome eines Methyls oder eines Methylens durch zwei Atome unter sich doppelt gebundenen Stickstoffs vertreten sind.

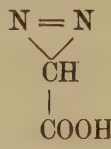
$$\underset{\text{Essigaether}}{CH_3CO_2C_2H_5} \qquad \underset{\text{Diazoessigaether}}{CHN = NCO_2C_2H_5}$$

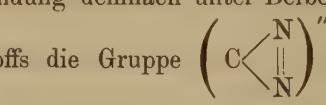
$$\underset{\text{Succinaminsäureaether}}{\begin{matrix} CH_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}} \qquad \underset{\text{Diazosuccinaminsäureaether}}{\begin{matrix} CN = NCONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}}$$

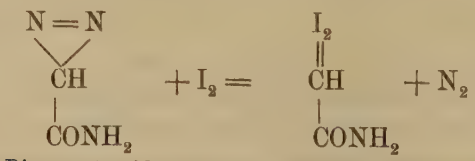
Der Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht über die Constitution der diazotirten Fettsäureaether wird durch die im weiteren Verlaufe dieser Abhandlung beschriebenen Untersuchungen der Umsetzungsproducte dargelegt, welche diese Körper

ergeben haben. Entscheidend ist einmal der quantitative Ersatz des Stickstoffs in diesen Verbindungen durch Jod, dann aber vor allem ihre Zurückführung mittelst Zinkstaub und Eisessig in Ammoniak und die Amidosäure, aus welcher die betreffende Diazoverbindung hervorgegangen ist.

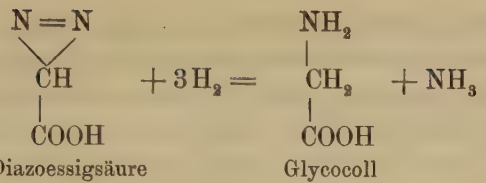
In Bezug auf die Constitution der Diazoessigsäure



konnte schon aus der Entstehung dieser Verbindung aus dem schön krystallisirten Nitrit des Amidoessigaethers, welche durch Abspaltung von 2 Molekülen Wasser, wie die Ermittlung der empirischen Zusammensetzung und der Molekulargrösse der Diazoverbindung ergeben hat, erfolgt, mit Sicherheit der Schluss gezogen werden, dass der erhaltene Körper Essigaether ist, in welchem zwei Atome Wasserstoff des Methyls durch 2 Atome Stickstoff vertreten sind, dass die Verbindung demnach unter Beibehaltung der Trivalenz des Stickstoffs die Gruppe  enthält. Endgültig bewiesen wurde diese Anschauung einmal dadurch, dass die beiden Stickstoffatome ausserordentlich leicht durch zwei Atome Jod ersetzt werden konnten, eine Reaction, durch welche die bekannten Dijodsubstitutionsprodukte der Essigsäure erhalten werden, und weiter durch die Reduction von Diazoessigaether in Ammoniak und Glycocoll.



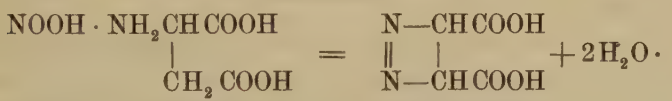
Diazoacetamid — Dijodacetamid



Diazoessigsäure Glycocoll

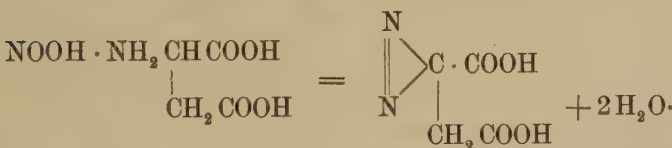
Die Constitution der Diazobernsteinsäure konnte hingegen nicht a priori aus ihrer Bildung aus Asparaginsäureaether und salpetriger Säure gefolgert werden. Dass auch diese Diazoverbindung aus dem Nitrit durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser hervorgeht, ergiebt die analytisch festgestellte Zusammensetzung der Diazosuccinaminsäureaether $\begin{matrix} CN_2CO\,NH_2 \\ | \\ CH_2CO_2\cdot R \end{matrix}$, jener prächtig krystallisirenden Substanzen, welche durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Diazobernsteinsäureaether entstehen. Diese Wasserabspaltung konnte aber auf zwei verschiedenen Wegen im Sinne der nachstehenden Gleichungen erfolgt sein.

Entweder:



salpetrigs. Asparaginsäure Diazobernsteinsäure (symm.)

Oder:



Diazobernsteinsäure (unsymm.)

Die auf beide Arten gebildeten Körper haben die Zusammensetzung der Diazobernsteinsäure und sind beide durch Abspaltung von 2 Molekülen Wasser, aber unter Heranziehung verschiedener Wasserstoffatome des Bernsteinsäurerestes aus dem Nitrit der Asparaginsäure hervorgegangen. In dem ersten Falle sind die beiden Stickstoffatome $(N{=}N)''$ an zwei ver-

schiedene Kohlenstoffatome nach Art der aromatischen Azokörper gebunden, im zweiten Falle dagegen wie in der Diazoessigsäure mit demselben Kohlenstoffatom verkettet. Auch im Diazosuccinaminsäureaether konnten die beiden Stickstoffatome glatt durch Brom und Jod ersetzt werden, aber mit den entsprechenden noch unbekannten, auf anderen Wegen zu erhaltenden Verbindungen bis jetzt nicht mit Sicherheit identificirt werden. Dibrombernsteinsäureaether und Dijodbernsteinsäureaether, aus Diazobernsteinsäureaether dargestellt, bleiben bei sehr niedriger Temperatur flüssig, ebenso Dibromsuccinaminsäuremethyl- und Aethylaether aus Diazosuccinaminsäureaether, während Dijodsuccinaminsäureaethylaether aus Diazosuccinaminsäureaether ein fester Körper ist. Die Aether der aus Maleïnsäure und Brom gewonnenen Dibrombernsteinsäure sind ebenfalls noch bei —18° C. flüssig, während die entsprechenden Bromverbindungen aus Fumarsäureaether leicht krystallisiren. Der ersteren Säure wird gewöhnlich die unsymmetrische Constitution

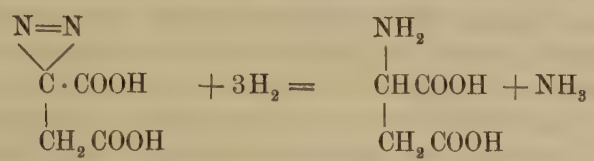
$$\begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CBr_2COOH \end{array}$$

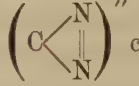
zugeschrieben, eine Annahme, welche damit übereinstimmt, dass die Diazobernsteinsäure unsymmetrisch constituirt ist. — Wenn schon diese Dibrom- und Dijodsubstitutionsproducte zu Gunsten der zweiten oben aufgestellten Constitutionsformel der Diazobernsteinsäure zu sprechen scheinen, so wird ihre Richtigkeit durch die Reduction der Diazobernsteinsäure mittelst Zinkstaub und Eisessig in Ammoniak und Asparaginsäure vollkommen sicher gestellt, da eine Diazobernsteinsäure von der zuerst angeführten, symmetrischen Constitution, in welcher die beiden Stickstoffatome an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, bei der Reduction entweder Diamidobernsteinsäure, oder höchstens, nach Sprengung der Bernsteinsäuremoleküls, zwei Moleküle Glycin, aber kein Ammoniak hätte liefern müssen.

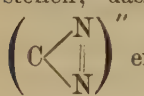
$$\begin{array}{l} N—CHCOOH \\ \| \quad | \\ N—CHCOOH \end{array} + 3H_2 = \begin{array}{l} CH_2NH_2COOH \\ \\ CH_2NH_2COOH \end{array}$$

symm. Diazobernsteinsäure — 2 Mol. Glycin

Einer Diazobernsteinsäure, welche bei der Reduction aber glatt in Ammoniak und Asparaginsäure übergeführt wird,



kommt zweifellos die unsymmetrische Constitution zu. Diazobernsteinsäure enthält demnach wie Diazoessigsäure die Stickstoffatome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden und ist also ebenfalls durch das Radical  charakterisirt.

Da alle Amidosäureaether mit der grössten Leichtigkeit in Diazoverbindungen übergehen, so dürfen wir die an der Diazoessigsäure und Diazobernsteinsäure nachgewiesene Constitution mit der grössten Wahrscheinlichkeit auch auf diese Diazoverbindungen gauz allgemein übertragen und als Regel aufstellen, dass die Diazofettsäureaether sämmtlich die Gruppe  enthalten.

Wir stehen hier demnach einer besonderen, bisher unbekannten Klasse von organischen Verbindungen gegenüber, deren Constitution von derjenigen der aromatischen Diazoverbindungen wesentlich abweicht. Leider sind unsere Kenntnisse von freien aromatischen Diazoverbindungen, z. B. von dem mit Diazoessigaether direct in Vergleich zu ziehenden Diazobenzoesäureaether so ausserordentlich lückenhaft, dass wir bis jetzt immer noch nicht die Constitution dieser Verbindungen als völlig sicher festgestellt betrachten können.

Ich habe mir grosse Mühe gegeben experimentell der Beantwortung dieser Frage näher zu treten, jedoch ohne bis jetzt entscheidende Resultate zu erzielen. Man kann aus reinem schwefelsaurem Diazobenzol unter bestimmten Vorsichtsmassregeln durch Alkali die Säure abscheiden, ohne dass Stickstoff

als solcher entwickelt wird. Durch sofortiges Extrahiren mit Aether, von welchem der neue Körper leicht aufgenommen wird, erhält man neben wenig Diphenyl eine gelbe, bei Zimmertemperatur flüssige, sehr flüchtige schwache Base von starkem, an Rosenwasser erinnerndem Geruch, welche nach dem Destilliren mit Wasserdämpfen in einer Kältemischung zu einer strahlig krystallinischen, gelben Masse vom Schmelzpunkt —3° C. erstarrt. Dieser Körper enthält aber nur 2 Stickstoffatome mit 3 Benzolresten verbunden, obwohl er der mit Bariumhydrat neutralisirten Lösung von Diazobenzolsulfat ohne jeden Verlust an Stickstoff in Gasform entzogen wurde. — Das schwefelsaure Salz des m-Diazobenzoesäureaethylaethers verhält sich ganz ebenso wie Diazobenzolsulfat. Durch genaues Neutralisiren der wässrigen Lösung mit Kali erhält man, ohne dass eine Spur Stickstoff entweicht, ohne wesentliche Nebenprodukte zu gewinnen, einen flüssigen, gelben, vollkommen beständigen, leicht extrahirbaren Aether, aus welchem durch Schwefelsäure nicht wieder das Sulfat des Diazobenzoesäureaethylaethers regenerirt werden kann. Auch dieser Körper ist nicht freier Diazobenzoesäureaether, sondern ein stickstoffärmerer Körper. Er entwickelt ebensowenig wie die beschriebene Base aus Diazobenzolsulfat Stickstoff beim Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien.

Schüttelt man die in trockenem Aether suspendirten Chlorhydrate der Amidosäureaether oder einer Aminbase der Fettreihe mit salpetrigsaurem Silber, so erhält man die Nitrite der Amidoverbindungen in Form beständiger, zum Theil schön krystallisirender Salze; im weiteren Verlaufe dieser Arbeit habe ich salpetrigsauren Glycinaether, das Benzylamin- und das Aethylaminnitrit beschrieben. Die Nitrite der Amidosäureaether gehen durch Wasserabspaltung leicht in die betreffenden Diazoverbindungen über. Behandelt man aber in ganz analoger Weise salzsaures Anilin, oder salzsauren m-Amidobenzoesäureaether mit salpetrigsaurem Silber, so erhält man weder ein Nitrit, noch eine Diazoverbindung, sondern nur Diazoamidobenzol resp. Diazoamidobenzoesäureaether, obwohl hier die Bedingungen zur

Bildung der freien Diazoverbindung möglichst günstig liegen. Reines Aethylamin- oder Methylaminchlorhydrat habe ich in concentrirter wässriger Lösung mit der aequivalenten Menge Natriumnitrit vermischt Jahre lang aufbewahrt, ohne dass die beiden Körper irgend mit einander in Reaction treten. Salzsaures Anilin oder salzsaurer m-Amidobenzoesäureaether und Natriumnitrit vereinigen sich dagegen in völlig neutraler wässriger Lösung sofort zu Diazoamidobenzol resp. m-Diazoamidobenzoesäureaether, und zwar ist es vollkommen gleichgiltig, ob man den einen oder den andern Körper im Ueberschuss anwendet.

Wie aus solchen experimentellen von mir neuerdings angestellten Beobachtungen hervorgeht, sind die Verhältnisse, wenn salpetrige Säure auf die ein Wasserstoffatom des Benzolkerns substituirende Amidogruppe einwirkt, wesentlich andere, als bei der Bildung der Diazofettsäureaether. Es kann, wenn z. B. salpetrigsaurer Amidobenzoesäureaether wirklich unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser in Diazobenzoesäureaether übergeht, eine Vermuthung, welche nach Griess' Untersuchungen [1]) durchaus wahrscheinlich ist, jedoch niemals eine Diazoverbindung entstehen, welche wie Diazoessigaether zwei mit demselben Kohlenstoffatom verbundene Stickstoffatome enthält, sondern nur ein Körper, welchen man als eine innere Azoverbindung betrachten könnte, in welchem die Gruppe $(N{=}N)''$ mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen desselben Benzolkerns vereinigt ist.

Wir kennen das Azobenzol, welches dieselbe Gruppe in Vereinigung mit zwei verschiedenen Benzolkernen enthält, als ausserordentlich beständigen Körper. Sind zwei Stickstoffatome wie im Diazoessigaether mit ein und demselben Kohlenstoffatom verbunden, so zeigt sich, dass diese Verbindung ebenfalls sehr grosse Beständigkeit besitzt, sie lässt sich wie Azobenzol unzersetzt destilliren. Geht das normale Diazoacetamid CHN_2CONH_2 in die Pseudoverbindung $(CHN_2CONH_2)_3$ über, in welcher,

1) B. d. d. ch. G. IX, 1653.

wie ich im weiteren Verlaufe dieser Arbeit begründen werde, die Gruppe $(N=N)''$ wahrscheinlich nicht mehr mit einem Kohlenstoffatom, sondern analog den aromatischen Azoverbindungen, mit zwei verschiedenen Sumpfgasresten verbunden ist, so wird der Stickstoff dieser Verbindung auch nicht mehr durch verdünnte Mineralsäuren eliminirt. Man darf daher erwarten, dass ein Körper wie das Diazobenzol von der Zusammensetzung $C_6H_4N_2$ nach der älteren Auffassung von Griess, welcher etwa die beiden Stickstoffatome nach Art des Chinons gebunden enthielte, ein ähnlich beständiger Körper sein kann wie Azobenzol und Diazoessigaether. Dieser Körper ist aber noch nicht bekannt. Dem Körper, welchen wir als Diazobenzol in Verbindung mit Säuren kennen, scheint wirklich eine Diazoverbindung des Benzols von ganz anderer Constitution zu Grunde zu liegen, sonst ist nicht einzusehen, warum man durch Abspaltung der Säure mittelst Alkali niemals eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_4N_2$ erhält, obwohl kein Stickstoff in Gasform bei richtig geleiteter Operation verloren geht.

Man kann daher wohl mit Recht annehmen, dass die Diazoverbindungen der Fettsäuren der innigen Vereinigung von Stickstoff mit Kohlenstoff ihre relativ grosse Beständigkeit verdanken. Diejenigen Diazoverbindungen der Fettreihe, in welchen die zweiwerthige Gruppe $(N=N)''$ gar nicht, oder nur einseitig mit Kohlenstoff verbunden ist, zeigen daher auch ganz andere Beständigkeitsverhältnisse beim Erhitzen. Hierhin gehört das diazoaethansulfonsaure Kalium E. Fischer's und das Diazoaethoxan von Zorn [1]), jene beiden schon seit einiger Zeit bekannten Verbindungen der Fettreihe, welche zwei unter sich doppelt gebundene Stickstoffatome enthalten. Diese Diazoverbindungen besitzen eine ganz andere Constitution wie die mittelst salpetriger Säure aus fetten Amidokörpern hergestellten Substanzen. Das diazoaethansulfonsaure Kalium $C_2H_5N{=}NSO_3K$ entspricht in seiner Zusammensetzung dem schwefelsaurem Diazo-

1) loc. citati.

benzol; in ihm ist die Gruppe $(N{=}N)''$ nur einseitig mit Kohlenstoff verbunden. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen unter lebhafter Verpuffung. In dem Diazoaethoxan $C_2H_5O-N{=}N-OC_2H_5$ sind beide Stickstoffatome nicht mehr mit Kohlenstoff, sondern mit Sauerstoff vereinigt, und in der That explodirt dieser Körper durch Erwärmen, Schlag oder Erschütterung mit äusserster Heftigkeit.

Wie aus den obigen Betrachtungen hervorgeht, sind die aromatischen Diazoverbindungen, sei es nun, dass dieselben aus den Nitriten der Amidokörper durch Abspaltung von einem oder von zwei Molekülen Wasser hervorgehen

$$C_6H_5NH_2 \cdot NOOH = C_6H_5N{=}N \cdot OH + H_2O$$
$$C_6H_5NH_2 \cdot NOOH = C_6H_4N_2 + 2H_2O$$

von den Diazoverbindungen der Fettsäuren dadurch in ihrer Constitution gänzlich verschieden, dass sie niemals zwei mit demselben Kohlenstoffatom verbundene Stickstoffatome enthalten können. Ich habe die letzteren Verbindungen daher als Repräsentanten einer neuen Klasse von organischen Verbindungen aufgeführt, die Bezeichnung als Diazoverbindungen aber trotzdem auf diese Körper übertragen, da sie mit jenen die charakteristische Eigenschaft theilen durch Abspaltung ihres Stickstoffs in Gasform zahlreiche Umsetzungsprodukte zu liefern. Denn in Bezug auf das chemische Verhalten bestehen, wie sich aus den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen ergibt, zwischen diesen Körpern und den aromatischen Diazoverbindungen in vieler Hinsicht analoge Beziehungen, andererseits aber auch sehr charakterische Unterschiede, wie solches bei der constitutionellen Verschiedenheit der beiden Körperklassen nicht anders zu erwarten ist.

So z. B. entspricht der Bildung von Oxybenzoesäure aus Diazobenzoesäure vollkommen diejenige von Glycolsäure aus Diazoessigsäure, welche man in beiden Fällen beim Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser unter Austritt von Stickstoff beobachtet. Ebenso ähnlich zeigt sich das Verhalten der Repräsentanten beider Körperklassen gegen Salzsäure, Alkohol etc.

Das aus seinen Verbindungen abgeschiedene Diazobenzol, die freie Diazobenzoesäure bilden nach derselben Gleichung wie Diazoessigsäure unter Abspaltung von 3 Molekülen Stickstoff complicirt zusammengesetzte Körper, sogenannte Azinverbindungen (siehe diese),

$$\underset{\text{Diazobenzol}}{4\,C_6H_4N_2\ (+\ H_2O)} = \underset{\text{Azindiphenyl}}{C_{24}H_{16}N_2\ (+\ H_2O)} + 3N_2$$

$$\underset{\text{Diazobenzoesäure}}{4\,C_6H_3N_2COOH\ (+\ H_2O)} = \underset{\text{Azindiphenylcarbonsäure}}{C_{28}H_{16}N_2O_8\ (+\ H_2O)} + 3\,N_2$$

$$\underset{\text{Diazoessigsäure}}{4\,CHN_2COOH} = \underset{\text{Azinbernsteinsäure}}{C_4H_8N_2O_8} + 3N_2$$

nur ist die Diazoessigsäure an und für sich ein viel beständigerer Körper, indem sie erst durch Erhitzen in dieser Weise verändert wird. u. s. f. — Andererseits sind die Diazofettsäureaether aber nicht im Stande, Diazoamidoverbindungen zu bilden[1]), wie sich durch die Betrachtung ihrer Constitution, nach welcher beide Stickstoffatome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, schon a priori ergibt.

Den obigen Betrachtungen über die Constitution der fetten Diazoverbindungen habe ich den Stickstoff als dreiwerthiges Element zu Grunde gelegt. Ob derselbe wirklich trivalent in diesen Verbindungen fungirt, ist nicht zu entscheiden. Was wir über die Diazoessigsäure wissen, lässt sich darin zusammenfassen, dass sie als Essigsäure aufzufassen ist, in welcher zwei Atome Wasserstoff durch Stickstoff vertreten sind.

Kann der Stickstoff in dieser Verbindung wirklich nicht als einwerthiges Element fungiren? — Wenn man Diazoessig-

1) Die früher von mir (B. d. d. ch. G. XVII, 953) in gegentheiligem Sinne ausgesprochene Vermuthung, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf freien Glycinaether in aetherischer Lösung Diazoamidoessigaether entsteht, dürfte dahin zu berichtigen sein, dass das bei dieser Operation gewonnene, in Aether unlösliche gelbe, zähflüssige Oel nichts anders, als das in unreinem Zustande nur schwierig krystallisirende Nitrit des Glycinaethers ist.

aether anhaltend erhitzt, tritt Stickstoff gasförmig aus. Wenn man Diazoessigaether mit Jod behandelt, werden 2 Atome Stickstoff durch 2 Atome Jod ersetzt. Erhitzen wir den erhaltenen Dijodessigaether bis in die Nähe seines Siedepunctes, so finden wir, dass derselbe das an Stelle von Stickstoff getretene Jod ebenfalls wieder als Jod abspaltet. Diazoacetamid zersetzt sich beim Schmelzen unter heftiger Stickgasentwicklung; das aus ihm durch Substitution erzeugte Dijodacetamid stösst während des Schmelzens ebenfalls Massen von Joddämpfen aus. Beide Körper besitzen ferner ihrem optischen Verhalten gemäss wahrscheinlich denselben krystallinischen Habitus; beide gehören dem monosymmetrischen System an. Würde aber z. B. jemand daraus, dass Diazoessigaether und Dijodessigaether die Eigenthümlichkeit theilen Stickstoff resp. Jod durch Erhitzen abzuspalten, schliessen wollen, dass an Stelle der beiden d r e i werthigen Stickstoffatome des Diazoessigaethers bei der Substitution nun auch zwei d r e i werthige Jodatome treten? — Wird Diazoessigsäure durch Zinkstaub und Eisessig reduzirt und das Filtrat mit Salzsäure eingedampft, so entsteht Chlorammonium und Glycocollchlorhydrat, Verbindungen, in welchen wir den Stickstoff als fünfwerthiges Element aufzufassen gewohnt sind. Erscheint es nun nicht in der That ebenso berechtigt, anzunehmen, dass bei dem Uebergang von Amidoessigsäure in Diazoessigsäure der in der ersteren Verbindung dreiwerthig fungirende Stickstoff nun als e i n werthiges Element, ein einwerthiges Wasserstoffathom der Essigsäure substituirend, auftritt, wie wir nichts ungewöhnliches darin finden, wenn der dreiwerthige Stickstoff des Ammoniaks und der dreiwerthige Stickstoff des Glycins bei der Umwandlung dieser Körper in Chlorammonium und das Chlorhydrat des Gylcocolls in den f ü n f werthigen Zustand übergeht?

In den folgenden Blättern, auf welchen die zum Theil sehr mühevollen und zeitraubenden Experimentaluntersuchungen über diese neue Klasse von Diazoverbindungen zusammengefasst worden sind, habe ich die Entstehung der Körper durch Einwirk-

ung von salpetriger Säure auf Amidoverbindungen der Fettreihe, die Formen, in welchen sie bestehen können und ihre Eigenschaften an genau untersuchten Derivaten der Diazoessigsäure und Diazobernsteinsäure ausführlich dargelegt und ferner eine Reihe von zum Theil sehr interessanten Umsetzungsproducten beschrieben, welche durch Einwirkung der verschiedensten anorganischen und organischen Substanzen auf die Derivate der Diazoessigsäure und der Diazobernsteinsäure hervorgehen. Angefügt sind weiter einige noch nicht abgeschlossene Untersuchungen über sogenannte „Azinverbindungen“ und das „Pseudodiazoacetamid“, Körper, welche ganz besonderes Interesse in Anspruch nehmen, deren Constitution bis jetzt aber noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist.

Erste Abtheilung.

Existenz und Bildung von fetten Diazoverbindungen.

Lässt man auf das Chlorhydrat eines Amidosäureaethers ein Nitrit bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels (überschüssige Säure) in concentrirter wässriger Lösung einwirken, so scheidet sich der entsprechende diazotirte Fettsäureaether in Form eines gelben, in Wasser wenig löslichen Oeles aus, welches durch Aether mit Leichtigkeit der Lösung entzogen werden kann.[1])

Diese Reaction ist eine ganz allgemeine.[2]) Glycin, Alanin, Tyrosin, Leucin, Amidomalonsäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure zeigen, auf obige Weise behandelt, übereinstimmendes Verhalten.

Die Diazotirung von Amidosäuren lässt sich mit einer sehr geringen Menge Substanz ausführen und gibt dadurch ein bequemes Mittel an die Hand, in äusserst characteristischer Weise zu erkennen, ob gegebenen Falles ein Körper vom allgemeinen Verhalten einer Amidosäure die Amidogruppe wirklich als solche enthält.[3])

Die Versuche werden im Kleinen leicht und einfach auf folgende Art ausgeführt:

Man bringt etwas von der zu prüfenden Substanz — wenige Centigramme genügen in der Regel — in ein Reagensrohr, fügt absoluten Alkohol hinzu und leitet Salzsäuregas bis zur Sättig-

---

1) Curtius: B. d. d. ch. G. XVI, 754 Anm; 2230. — 2) ib. XVII, 913. — 3) ib. XVII, 959.

ung ein. Hierauf verjagt man den Alkohol direct über der Flamme, oder, wenn man Zersetzung der Amidosäure befürchtet, in einem Uhrglase auf dem Wasserbade, fügt wieder einige Tropfen Alkohol hinzu und verdampft nochmals möglichst vollständig, um überschüssige Salzsäure zu entfernen. In allen Fällen hinterbleibt ein dicker, in Alkohol und Wasser leicht löslicher Syrup, welcher das Chlorhydrat des aetherificirten Amidosäureaethers repräsentirt. Man löst diesen Rückstand im Reagensrohre in möglichst wenig kaltem Wasser, schichtet reichlich Aether darüber und setzt dann einen Tropfen einer concentrirten wässrigen Natriumnitritlösung hinzu. Die wässrige Flüssigkeit wird alsbald gelb und trübe; zugleich tritt geringe Stickstoffentwicklung ein, da immer noch etwas freie Salzsäure vorhanden ist. Man schüttelt daher sofort mit Aether aus, um die gebildete Diazoverbindung einer weitergehenden Zersetzung zu entziehen. Wird jetzt die abgegossene aetherische Lösung, welche man zweckmässig noch mit einigen Tropfen verdünnter Sodalösung wäscht, verdunstet, so erhält man den diazotirten Aether der betreffenden Fettsäure in meist sehr eigenthümlich riechenden, gelben Oeltröpfchen, welche sich durch heftige Stickstoffentwicklung auf Zusatz von Mineralsäuren sofort als Diazoverbindung zu erkennen geben.

Das Ausgangsmaterial zu der Darstellung dieser Diazoverbindungen in grösserer Menge bilden demnach die salzsauren Amidosäureaether. Ueber diese in vielen Fällen schwer zugänglichen Körper ist bis heute nur wenig bekannt geworden. Man erhält sie zweckmässig dadurch, dass man die Amidosäuren oder deren Chlorhydrate in absolutem Alkohol so lange mit Salzsäuregas behandelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten scheidet sich die gesuchte Verbindung entweder sofort, oder erst nach dem Concentriren auf dem Wasserbad und Stehenlassen über Aetzkalk in krystallisirtem Zustande aus. Man befreit dieselbe durch Auswaschen mit absolutem Alkohol, eventuell auch durch einmaliges Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel von anhaftender freier Säure.

Die Chlorhydrate der Glycinaether sind etwas hygroscopische Körper von hervorragendem Krystallisationsvermögen, welche schon in kaltem Alkohol leicht löslich sind. Die meisten dieser Verbindungen zeigen einen scharfen Schmelzpunct. Salzsaures Glycocoll geht durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäuregas schnell und quantitativ in die entsprechenden Aether über.[1])

Glycinmethylaether Chlorhydrat $HCl \cdot NH_2 CH_2 CO_2 CH_3$. Grosse anisotrope Prismen, welche bei 195° C. schmelzen. Löslichkeitsverhältnisse wie beim Aethylaether.

0.2837 g gaben mit CuO und Silber verbrannt 30.3 cbc N bei 24° C. und 716 mm: entspr. 0.03196 g N bei 0° C. und 760 mm.

berechnet auf $C_3H_8NO_2Cl$ p. C.:		gefunden p. C.:
$N_2 = 28$	11·15 N	11.27 N

Glycinaethylaether Chlorhydrat $HCl \cdot NH_2 CH_2 CO_2 C_2 H_5$ wurde zuerst von Kraut[1]) aus dem jodwasserstoffsauren Salz mittelst Chlorsilber in Krystallen vom Schmelzpunkt 137° C. abgeschieden. Schmilzt bei 144° C. Lange, anisotrope, farblose Nadeln, welche bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Gibt mit Platinchlorid ein in Nadeln krystallisirendes, leichtlösliches Doppelsalz.

0.2734 g gaben mit CuO und Silber verbrannt 0.3419 g CO_2 und 0.1809 g H_2O; entspr. 0.09324 g C und 0.02009 g H.

0.2287 g gaben mit CuO und Silber verbrannt 20.1 cbc. N bei 7° C. und 721,5 mm; entspr. 0.02314 g N bei 0° C. und 760 mm.

0.5293 g gaben 0.5372 AgCl + 0.0068 g Ag = 0.546242 g AgCl.

0.7015 g gaben mit $AgNO_3$ gerällt 0.7150 g AgCl + 005 g Ag = 0.7216 g AgCl.

---

1) Curtius: B. d. d. ch. G. XVI, 753.
2) Kraut: Ann. 177, 267; 182, 172. —

Berechnet auf $C_4H_{10}NO_2Cl$ p. C.		gefunden p. C.	
$C_4 = 48$	34.43 C	34.10 C	—
$H_{10} = 10$	7.17 H	7.35 H	—
$N = 14$	10.03 N	10.12 N	—
$O_2 = 32$	22.92 O	22.89 O	—
$Cl = 35.5$	25.45 Cl	25.54 Cl	25.45 Cl
$M = 139.5$	100.00	100.00	—

Glycinallylaether-Chlorhydrat krystallisirt nur schwierig. Flimmernde Blättchen, welche zwischen 170 und 180° schmolzen. Ziemlich schwer in kaltem Alkohol löslich.

Glycinamylaether Chlorhydrat $HCl \cdot NH_2CH_2CO_2C_5H_{11}$ blieb über Kali syrupös. Der Syrup gab mit Natriumnitrit die reine Diazoverbindung.

Tyrosinmethylaether Chlorhydrat lässt sich ebenso wie die entsprechende Leucinverbindung sehr leicht darstellen. Nach dem Verdampfen des Alkohols bleibt die Substanz sofort krystallinisch zurück. Prismen, welche bei 185—86° schmelzen.

Leucinmethylaether Chlorhydrat. Lange Nadeln.

Die salzsauren Aether der leicht zugänglichen Asparaginsäure[1]) sind leider nur schwierig in reinem Zustande zu gewinnen. Die doppelt alkylirte Säure, welche man durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Salzsäure erhält, gibt allein beständige Diazoverbindungen. Die Verbindungen sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Asparaginsäurediaethylaether Chlorhydrat $\begin{matrix} CHNH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{matrix} \cdot HCl$. Sternförmig gruppirte Nädelchen aus Alkohol, welche bei 95° C. erweichen. Zerfliesst an der Luft.

1) Curtius und Koch: B. d. d. ch. G. XVIII, 1294; Koch. F. Inauguraldissertation, Klausenburg 1885.

0.4759 g gaben 0.3133 AgCl + 0.0020 g Ag = 0.315957 g AgCl; entspr. 0.7816g Cl.

berechnet auf $C_8H_{16}NO_4Cl$ p. C.		gefunden p. C.
Cl = 35,5	15.74 Cl	16.43 Cl

Asparaginsäuredimethylaether Chlorhydrat. Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden hygroscopischen Prismen, welche nicht ganz rein erhalten werden konnten.

Asparaginsäuremonoaethylaether Chlorhydrat $\begin{matrix} CHNH_2CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2CO_2H \end{matrix} \cdot HCl$. Wird bei der Einwirkung von salzsäurehaltigem Alkohol auf Asparaginsäure erhalten. Lange, farblose Nadeln, welche bei 199—200° schmelzen.

0.2704 g gaben mit CuO und Silber verbrannt bei 20° C. und 766 mm 19 cbc N; entspr. 0.02041 g N bei 0° C. und 760 mm.

berechnet auf $C_6H_{12}NO_4Cl$ p. C.		gefunden p. C.
N = 14	7.087 N	7.55 N

Asparaginsäuremonoaethylaether Halbchlorhydrat $\begin{matrix} CHNH_2CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2CO_2H \end{matrix} + {}^1/_2\,HCl$ ist das einzige salzsaure Salz eines Asparaginsäureaethers, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol keine Veränderung zu erleiden scheint. Man erhält es, wenn man den unreinen salzsauren Diaethylaether mit wenig kohlensaurem Natron versetzt. Lange Prismen, welche bei 180—81° C. schmelzen.

0.8213 g gaben 0.34997 g AgCl; entspr. 0.08658 g Cl.

0.1072 g gaben mit CuO verbrannt bei 22° C. und 713 mm 8 cbc N; entspr. 0,008480 g N bei 0° C. und 760 mm.

0.1606 g gaben mit CuO und Silber verbrannt 0.2363 g CO_2 und 0.0896 g H_2O; entspr. 0.06445 g C. und 0.009954 g H.

berechnet auf $(C_6H_{11}NO_4)_2HCl$	p. C.:	gefunden p. C.:
C_{12} = 144	60.16 C	40.14 C
H_{23} = 23	6.41 H	6.20 H
N_2 = 28	7.81 H	7.91 N
O_8 = 128	35.72 O	35.21 O
Cl = 35,5	9.90 Cl	10.54 Cl
M = 358,5	100.00	100.00

Entstehung des Diazoessigaethers aus Glycinaether. — Nitrite von Amidoverbindungen.

Die diazotirten Fettsäureaether entstehen aus den salpetrigsauren Salzen der Amidoverbindungen durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidokörper verläuft nämlich in zwei Phasen. Zunächst bilden sich die Nitrite der Amidoverbindungen und aus diesen entstehen auf Zusatz eines Wasser entziehenden Mittels (z. B. durch verdünnte Schwefelsäure) Diazoverbindungen.

Es ist mir gelungen die einzelnen Stadien dieser Reaction festzuhalten und experimentell nachzuweisen, indem ich zunächst das prachtvoll krystallisirende Nitrit des Glycocollaethers und aus diesem Diazoessigaether dargestellt habe.

I. $HCl \cdot NH_2CH_2CO_2C_2H_5 + NOOAg = AgCl + NOOH \cdot NH_2CH_2CO_2C_2H_5$
salpetrigsaurer Glycinaether.

II. $NOOH \cdot NH_2CH_2CO_2C_2H_5 = 2H_2O + N_2 : CHCO_2C_2H_5$
Diazoessigaether.

Ebenso gelingt es z. B. Nitrite von Basen (z. B. Benzylaminnitrit) als krystallisirende Körper zu gewinnen; nur verläuft in diesem Falle die Reaction in ihrem zweiten Theile unter tiefer eingreifender Zersetzung.

I. $HCl \cdot NH_2CH_2C_6H_5 + NOOAg = NOOH \cdot NH_2CH_2C_6H_5 + AgCl$
Benzylaminnitrit.

II. $NOOH \cdot NH_2CH_2C_6H_5 = N_2 + H_2O + OH \cdot CH_2C_5H_5$
Benzylalkohol.

Allgemeine anwendbare Methode, um Nitrite von Amidoverbindungen der Fettreihe darzustellen.

Man suspendirt die fein pulverisirten Chlorhydrate der Körper in absolutem Aether und schüttelt dieselben solange mit der berechneten Menge Silbernitrit, bis kein Chlorsilber mehr abgeschieden wird. Die Flüssigkeit wird abgegossen, der Rückstand zunächst mit Aether ausgewaschen und dann mit absolutem kaltem Alkohol erschöpft. Aus dem alkoholischen Filtrat krystallisiren im Vacuum über Schwefelsäure die Nitrite.

Bedingung für das Gelingen der Operation ist Reinheit und Trockenheit der Substanzen. Die Abscheidung von Chlorsilber beginnt oft erst nach mehrstündigem Schütteln.

Salpetrigsaurer Glycinaethylaether $NOOH \cdot NH_2 CH_2 CO_2 C_2 H_5$ krystallisirt in grossen, durchsichtigen, farblosen Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform etc. Zersetzt sich im Schmelzröhrchen gegen 40° C. Entwickelt mit überschüssiger Salzsäure übergossen salpetrige Säure.

Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung.

0.2108 g über Schwefelsäure getrocknet gaben mit CuO im Luftstrom verbrannt 0.2452 g CO_2 und 0.1303 g H_2O; entsprechend 0.06688 g C und 0.01447 g H.

0.1154 g über Schwefelsäure getrocknet gaben mit CuO verbrannt 19.2 cbc N bei 7° C. und 711 mm; entsprechend 0.02178 g N bei 0° C und 760 mm.

Berechnet auf $NOOH \cdot NH_2CH_2CO_2C_2H_5$ p. C.:		Gefunden p. C.:
$C_4 = 48$	32.00 C	31.74 C
$H_{10} = 10$	6.67 H	6.87 H
$N_2 = 28$	18.66 N	18.87 N
$O_4 = 64$	42.67 O	42.52 O
$M = 150$	100.00	100.00

Aethylaminnitrit bleibt über Schwefelsäure syrupös, verändert sich aber durch langes Aufbewahren nur sehr wenig.

Benzylaminnitrit scheidet sich aus Alkohol in grossen glänzenden Krystallprismen aus, welche sich unverändert aufbewahren lassen und bei 90° unter heftiger Gasentwicklung schmelzen.

Die salpetrigsauren Salze der Amidoaether zeigen die grösste Neigung unter Abspaltung von Wasser in Diazoverbindungen übergehend.

Schon beim Erwärmen auf der Fläche der Hand zerfliesst Glycinaethernitrit unter Bildung von Wasser und Abscheidung von kleinen gelben Oeltröpfchen, welche aus Diazoessigaether bestehen. Lässt man die Krystalle über Schwefelsäure stehen, so verschwinden sie nach einiger Zeit ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen; sie zerfallen in Diazoessigaether und Wasser; beide Componenten werden von der Schwefelsäure absorbirt. Behandelt man die Nitrite mit Wasserdampf, so destillirt die reine Diazoverbindung nahezu quantitativ über.

0.1732 g des auf letzterem Wege gewonnenen Körpers gaben mit CuO verbrannt bei 16,5° C. und 720 mm 39.1 cbc N; entsprechend 0.04301 g N bei 0° C. und 760 mm.

Berechnet auf $CHN = NCO_2C_2H_5$ p. C.:		Gefunden p. C.:
$N_2 = 28$	24.57 N	24.84 N

Man hätte erwarten dürfen, dass sich als intermediäres Product aus den Nitriten, z. B. bei freiwilliger Zersetzung der Krystalle über Schwefelsäure, zunächst der Aether einer Diazoessigsäure von der Zusammensetzung $CH_2N = NOHCOOC_2H_5$ durch Abspaltung nur eines Moleküles Wasser bilden würde. Dieses ist aber thatsächlich nicht der Fall. Der Rest der trüb und filzig gewordenen und gänzlich verwittert aussehenden Krystalle besass immer noch die Zusammensetzung von salpetrigsaurem Glycinaether.

0.1063 g gaben mit CuO verbrannt bei 3° C. und 706 mm 17,2 cbc N; entsprechend 0.01971 g N bei 0° C. und 760 mm.

Berechnet auf $NOOH \cdot NH_2CH_2CO_2C_2H_5$	p. C.:	Gefunden p. C.:
$N_2 = 28$	18.66 N	18.40 N

Lösungen von salzsaurem Glycinaether und von salpetrigsaurem Natrium in Wasser verhalten sich beim Vermischen zunächst vollkommen indifferent. Erst nach langem Stehen, oder durch Erwärmen, oder auf Zusatz eines wasserentziehenden Mittels treten die Körper unter Bildung von Diazoverbindungen miteinander in Reaction. Ebenso zeigte eine wässrige Lösung gleicher Aequivalente von salzsaurem Methyl- oder Aethylamin und Natriumnitrit nach Verlauf eines vollen Jahres nicht die geringste Veränderung, während der Zusatz einer Spur von freier Säure augenblicklich Zersetzungserscheinungen zur Folge hatte. Hieraus scheint hervorzugehen, dass die Nitrite dieser Amidoverbindungen unter Umständen sogar in wässriger Lösung sehr beständig sein können. Andererseits verdient aber in Betracht gezogen zu werden, wie ausserordentlich fest die Chlorhydrate mancher Amidokörper das Halogen gebunden enthalten. Ich habe z. B. salzsauren Glycinaethylaether aus einer Sodalösung partiell unzersetzt umkrystallisiren können.

Darstellung von Diazoessigaether.

50 g einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisirter salzsaurer Glycinaether werden in möglichst wenig Wasser aufgelöst, wobei Abkühlung bis unter 0° C. eintritt, und zu dieser Flüssigkeit ein Molekül Natriumnitrit, ebenfalls in concentrirter wässriger Lösung zugesetzt. Wenn die Substanzen rein waren, tritt zunächst keine Ausscheidung von Diazoessigaether ein; sobald man aber einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzufügt, beginnt die Flüssigkeit sich unter merklicher Erwärmung zu trüben. Auf der Oberfläche der anfangs milchig scheinenden Lösung sammeln sich nach wenigen Augenblicken gelbe Oeltröpfchen an, welche nach längerem Stehen sich als ölige Schicht über der Flüssigkeit ausbreiten. Es ist indessen nicht vortheilhaft zu warten, bis die Ausscheidung zu

diesem Puncte vorwärts geschritten ist, sondern es empfiehlt sich die milchige Trübung, welche sich zuerst gebildet hat, sofort mit Aether auszuschütteln. Die entstandene Diazoverbindung wird dadurch der Flüssigkeit vollkommen entzogen. Der stark gelb getärbte aetherische Auszug wird nun entfernt und die wässrige Lösung von neuem so oft mit kleinen Mengen Schwefelsäure versetzt und in der eben beschriebenen Weise weiter behandelt, als noch eine Trübung wahrgenommen werden kann. Ist die Reaction ihrem Ende nahe, so beginnen sich auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure beträchtliche Mengen von salpetriger Säure zu entwickeln. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man durch abwechselnden Zusatz einer weiteren Menge Nitrit (etwa 15 g) und kleiner Mengen Schwefelsäure die Ausbeute an Diazoessigaether nicht unerheblich steigern kann, obwohl der Theorie nach nur ein Molekül Natriumnitrit in Reaction treten kann.

Die ätherischen Auszüge werden im Scheidetrichter vereinigt mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht und schliesslich noch dreimal mit Wasser gewaschen. Die letzten Spuren von salpetriger Säure und Schwefelsäure werden hierdurch entfernt. Da Diazoessigaether in wässriger Soda etwas löslich ist, darf man zum Ausschütteln nicht zu grosse Flüssigkeitsmengen verwenden. Die so gereinigte aetherische Lösung wird zunächst im Scheidetrichter mit Chlorcalciumstücken geschüttelt und, wenn die Hauptmenge des Wassers entfernt ist, noch 24 Stunden mit frischem Chlorcalcium stehen gelassen.

Der Aether wird nun abdestillirt, bis ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer auf 65° C. gestiegen ist. Bei dieser Operation ist Vorsicht geboten, da der noch unreine Diazoessigaether bei dem Versuche ihn durch weiteres Erhitzen vollständig von Aether zu befreien mitunter plötzlich sich zu zersetzen beginnt.

Das so gewonnene Rohproduct wird mit dem gleichen Volumen einer kaltgesättigten Auflösung von reinem Baryumhydrat

in Wasser versetzt und einigemal tüchtig durchgeschüttelt. Die gelbliche Emulsion bringt man nun in Portionen von 15—20 g in eine mit Kühler verbundene Retorte und treibt so lange einen energischen Strom von Wasserdampf hindurch, als noch gelbe Oeltröpfchen mit übergerissen werden. Wenn der Diazoessigaether zum grössten Theil übergetrieben ist (nach etwa 10 Minuten), beginnt sich der in der Retorte befindliche geringe Rest unter stärkerem Aufschäumen von Stickstoff zu zersetzen. Durch dreimaliges Ausziehen mit ganz reinem Aether kann man dem übergegangenen Wasser die Diazoverbindung vollkommen entziehen. Dieselbe ist aber immer noch durch Spuren von Glycolsäureaether und durch Alkohol verunreinigt. Es empfiehlt sich daher die aetherische Lösung zwei Wochen über geschmolzenem, pulverisirtem Chlorcalcium stehen zu lassen und von Zeit zu Zeit gut umzuschütteln.

Der Aether wird abdestillirt und der Rückstand auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer auf 95° C. gestiegen ist, worauf man sofort erkalten lässt.

Das so gewonnene Product ist für alle damit auszuführenden Reactionen genügend rein. Um zum Zweck der Analyse die letzten Spuren von Aether zu entfernen, lässt man einige Gramme zwei bis drei Tage offen im Vacuum über Schwefelsäure stehen. Ein Theil der Verbindung verdunstet hierbei zugleich mit den letzten Spuren des Lösungsmittels; der Rückstand ergiebt dann bei der Verbrennung die Zusammensetzung des reinen Diazoessigaethers CHN_2CO_2R. — Erhitzt man den Körper dagegen, um ihn von Aether völlig zu befreien, längere Zeit auf dem Wasserbade, so zerfällt er partiell in Stickstoff und die später zu beschreibenden Aether der Azinbernsteinsäure, eine Reaction, welche sich durch Entwicklung von Gasblasen kaum bemerkbar macht, unter Zuhülfenahme eines Gasentbindungsrohres dagegen leicht beobachtet werden kann.

Da die Aether der Diazoessigsäure, namentlich diejenigen, welche ein Alkylradikal der niedrigeren Kohlenwasserstoffe ent-

halten, schon mit Aetherdämpfen beträchtlich flüchtig sind, muss man das mit gelber Farbe übergehende Lösungsmittel noch ein bis zweimal destilliren, um eine vollständige Ausbeute zu erzielen.

Ueber die Reinheit der gewonnenen Substanz giebt die weiter unten zu erörternde Bestimmung des Stickstoffs auf nassem Wege schnellen Aufschluss.

Die Ausbeute an reinem Diazoessigaether aus salzsaurem Glycocoll habe ich wiederholt bis auf 85, ja 90% der Theorie gesteigert.

Das hier gegebene Verfahren kann zu der Darstellung der verschiedenen Aether der Diazoessigsäure ohne wesentliche Abänderungen angewandt werden. Die Beschreibung bezieht sich in erster Linie auf die Darstellung des Aethylaethers. Die Ausbeute an Diazoessigsäuremethylaether ist nicht ganz so vortheilhaft, weil derselbe in Wasser leichter löslich ist, man daher die Ausscheidung einer öligen Trübung beim Zusatz von Natriumnitrit resp. Schwefelsäure nicht so gut beobachten kann und auf Zugabe von zu viel Säure das schon gebildete Product wieder partiell zersetzt wird. Der Amylaether dagegen ist in Wasser vollkommen unlöslich und seine Darstellung würde sicherlich leichter zu bewerkstelligen sein, als die der übrigen Aetherarten, wenn es gelänge das Chlorhydrat des amidoessigsauren Amylaethers bequem in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Dies hindert aber durchaus nicht an der Darstellung der Diazoverbindung überhaupt, da man den durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung von salzsaurem Glycocoll in Amylalkohol gewonnenen Syrup nach Entfernung der überschüssigen Säure über Aetzkalk direct der Einwirkung eines Nitrites unterwerfen kann.

Ueberhaupt kann man aus sehr unreinem Ausgangsmaterial die diazotirten Fettsäureaether noch rein darstellen. Man gewinnt beispielsweise aus einem Gemisch von salzsaurem Glycocollaether mit Di- und Triglycolamidsäure, ein Gemisch, wie man es bei der Einwirkung von Ammoniak resp. kohlensaurem

Ammonium auf Chloressigsäure erhält, reinen Diazoessigaether; ja es ist in der letzten Zeit sogar gelungen aus dem einen wenig erquicklichen Anblick darbietenden Syrup, welchen man durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Eiweiss und auf Gelatine gewinnt, direct nach dem oben entwickelten Verfahren Diazoverbindungen in grosser Menge darzustellen. [1])

Allgemeine physikalische Eigenschaften der Aether der Diazoessigsäure.

Die Aether der Diazoessigsäure sind Flüssigkeiten, welche erst bei sehr niedriger Temperatur fest werden, von eigenthümlichem, feinem Geruch und rein citronengelber Farbe. Durch Erwärmen bis 100° C. geht die letztere allmählich in ein tiefes Orange über, während der Körper gleichzeitig beträchtliche Ausdehnung erfährt. Nach dem Erkalten tritt die ursprüngliche gelbe Färbung wieder ein. Das aetherbildende Radical ist auf die letztere ohne Einfluss. Das Absorptionsspectrum ist wenig characteristisch. Violett und Blau erscheinen nahezu vollständig ausgelöscht. Die Verbindungen sieden bei stark vermindertem Luftdruck unzersetzt. Durch schnelles Destilliren über freier Flamme geht auch bei gewöhnlichem Luftdruck der grösste Theil der Substanz unverändert über. Der Rest verpufft meistens mit schwacher Detonation unter Bildung eines dichten, weissen Nebels. Diazoessigaether ist ausserordentlich flüchtig. Ueber Schwefelsäure verdunstet er im Vacuum sehr schnell. Auf Schreibpapier erzeugt er einen Fettfleck, welcher an der Luft sehr bald wieder spurlos verschwindet. Mit Wasserdämpfen geht er fast unzersetzt über, und zwar nimmt hierbei die Flüchtigkeit mit der Grösse des aetherbildenden Radicals zu, während die Löslichkeit in Wasser gleichzeitig abnimmt. Schon von Aether und Benzoldämpfen werden beträchtliche Mengen mit übergerissen. Mit Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin etc. sind die diazotirten Fettsäureaether in jedem Verhältnisse mischbar.

1) Privatmittheilung von Herrn E. Buchner.

Zusammensetzung der Aether der Diazoessigsäure.

Diazoessigsäure-Methylaether $CHN=NCO_2 \cdot CH_3$. Citronengelbe Flüssigkeit von feinem, eigenthümlichem Geruch, welche unter 721 mm Druck bei 129° C. siedet. Spec. Gew. (nach Westphal) 1.139 bei 21° C. Wird bei Winterkälte nicht fest. Ist in Wasser etwas löslich. Reagirt neutral.

Bestimmung der Dampfdichte nach Hofmann im Wasserdampf.

1) p = 0.0584 g 2) p = 0.0578 g 3) p = 0.0516
V = 93 cbc V = 83.4 cbc V = 83.6 cbc
B = 150 mm B = 150.55 mm (cor.) B = 150.45 (cor.)

	gefunden				berechnet
	1.	2.	3.	Mittel	
Dichte	3.360	3.695	3.294	3.427	3.463
Molekulargewicht	87.02	106.68	95.08	98.95	100.00

1) 0.1923 g gaben mit CuO verbrannt bei 726 mm und 18° C. 48.5 cbc N; entspr. 0.05344 g N bei 0° C. und 760 mm.[1])

0.2845 g gaben mit CuO verbrannt 0.3730 g CO_2 und 0.1078 g H_2O; entspr. 0.1027 g C und 0.01198 g H.

2) 0.1856 g gaben mit CuO verbrannt bei 719 mm und 20° C. 48.4 cbc N; entspr. 0.05229 g N bei 0° C. und 760 mm.
0.2937 g gaben mit CuO verbrannt 0.3895 g CO_2 und 0.1142 g H_2O; entspr. 0.1062 g C und 0.01269 g H.

---

1) Behufs der Bestimmung des Stickstoffs in den flüssigen fetten Diazoverbindungen wurde die Substanz in ein gewogenes, mit Kupferoxyd vollständig gefülltes Röhrchen aufgesaugt und dieses in das Verbrennungsrohr geworfen. Man verdrängt die Luft durch einen langsamen Strom trockener Kohlensäure. Die grosse Flüchtigkeit der Körper erfordert diese Massregeln. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurden einfach im Luftstrom ausgeführt. Um gewaltsame, plötzliche Zersetzungen zu vermeiden, ist äusserste Vorsicht beim Erhitzen des Rohres dringend geboten.

Berechnet auf $C_3H_4N_2O_2$ p. C.:		Gefunden p. C.:	
$C_3 = 36$	36.0 C	1) 35.75 C	2) 36.16 C
$H_4 = 4$	4.0 H	4.21 H	4.32 H
$N_2 = 28$	28.0 N	27.79 N	28.23 N
$O_2 = 32$	32.0 O	32.25 O	31.29 O
$M = 100$	100.00	100.00	100.00

Diazoessigsäure-Aethylaether $CHN=NCO_2 \cdot C_2H_5$. Citronengelbe Flüssigkeit von höchst eigenthümlichem, durchdringendem Geruch. Erstarrt in einem Gemisch von Aether und fester Kohlensäure zu einer blättrig krystallinischen Masse. Schmelzpunkt —24° C.; Siedepunkt 143—44° C. bei 721 mm. Spec. Gewicht 1.073 bei 22° C. (nach Westphal). Brennt nach schwachem Anwärmen angezündet mit etwas leuchtender Flamme ruhig ab. Explodirt nicht durch Stoss oder Schlag, dagegen äusserst heftig auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure; ebenso durch Erhitzen mit einigen organischen Nitro-Körpern (z. B. Nitroaldehyden). Ist im Wasser wenig löslich; reagirt neutral.

1) 0.2123 g gaben mit CuO verbrannt bei 19° C. und 722 mm 47.0 cbc N; entsprechend 0.05128 g N bei 0° C. und 760 mm.

   0.2213 g gaben mit CuO verbrannt 0.3430 g CO_2 und 0.1082 g H_2O; entspr. 0.09354 g C. und 0.01201 g H.

2) 0.1723 g gaben mit CuO verbrannt bei 715 mm und 21° C. 39.6 cbc N; entprechend 0.04233 g N bei 0° C. und 760 mm.

   0.3106 g gaben mit CuO verbrannt 0.4771 g CO_2 und 0.1512 g H_2O; entspr. 0.1301 g C. und 0.01680 g H.

Berechnet auf $C_4H_6N_2O_2$ p. C.:		Gefunden p. C.:	
$C_4 = 48$	42.10 C	1) 42.27 C	2) 41.89 C
$H_6 = 6$	5.27 H	5.43 H	5.41 H
$N_2 = 28$	24.56 N	24.15 N	24.57 N
$O_2 = 32$	28.07 O	28.15 O	28.13 O
$M = 114$	100.00	100.00	100.00

Diazoessigsäure-Amylaether $CHN=NCO_2 \cdot C_5H_{11}$. Citronengelbe Flüssigkeit von intensiv fruchtaetherartigem Geruch. Siedet unter 721 mm Druck gegen 160°. Reagirt neutral. Ist in Wasser unlöslich.

0.2183 g gaben mit CuO verbrannt bei 12° C. und 717 mm 34.9 cbc N; entsprechend 0.03903 g N bei 0° C und 760 mm.

0.2794 g gaben mit CuO verbrannt 0.5481 g CO_2 und 0.1989 g H_2O; entsprechend 0.1495 g C und 0.02210 g H.

Berechnet auf $C_7H_{12}N_2O_2$ p. C.:		Gefunden p. C.:
$C_7 = 84$	53.86 C	53.51 C
$H_{12} = 12$	7.69 H	7.91 H
$N_2 = 28$	17.95 N	17.86 N
$O_2 = 32$	20.50 O	20.72 O
$M = 156$	100.00	100.00

Diazoessigsaure Salze.[1])

Die Aether der Diazoessigsäure von der allgemeinen Zusammensetzung $CHN_2CO_2 \cdot R$ zeigen noch Eigenschaften einer schwachen Säure. Einerseits lösen sie sich in wässrigen Alkalien schwierig unter sehr langsamer Bildung von normalen Salzen der Diazoessigsäure auf, andererseits kann in ihnen das Methylwasserstoffatom durch Alkalimetalle vertreten werden.

1) *Verhalten des Diazoessigaethers gegen wässriges Alkali.* — 2 g Kalihydrat in 40 cbc Wasser aufgelöst, vermochten bei Zimmertemperatur in 48 Stunden 2.7 g; 30 cbc gesättigtes Barytwasser in derselben Zeit 1.2 g Diazoessigsäuremethylaether zu verseifen.

Der Methylaether wurde zu diesen Versuchen angewandt, weil derselbe in Alkalien wie in Ammoniak löslicher ist als die Aethylverbindung. Die Salze der Diazoessigsäure sind in

1) Curtius: B. d. d. ch. G. XVIII, 1283.

wässriger Lösung längere Zeit beständig. Beim Eindampfen zersetzen sie sich langsam unter Stickstoffentwicklung. Die Lösung des Baryumsalzes begann schon beim Verdunsten im Vacuum nach einiger Zeit Gasblasen zu werfen und erlitt, während sie zu einer harzartigen Masse eintrocknete, schliesslich vollständige Zersetzung. Diejenige des Kalisalzes schied nach längerer Zeit körnige, dunkelgelbe Krystalle aus. Das Verhalten desselben gegen Säuren zeigte aber, dass auch hier der grösste Theil des Stickstoffs bereits eliminirt worden war, obgleich beim Eindunsten keine Gasentwicklung hatte beobachtet werden können.

Auf keine Weise gelingt es die Diazoessigsäure aus den Lösungen ihrer Salze in Freiheit zu setzen. Sehr verdünnte Mineralsäuren bewirken ebenso wie ganz schwache organische Säuren unter Stickstoffentwicklung sofortige Zerstörung der Diazoverbindung. Leitet man Kohlensäure in die frisch bereitete wässrige Lösung des Kalisalzes, so entweicht auch bei starker Abkühlung der Stickstoff unter heftigem Aufschäumen.

2) *Verhalten des Diazoessigaethers gegen Alkalimetalle und Alkalialkoholate* [1]). — Kalium und Natrium lösen sich in abgekühltem Diazoessigaether unter Wasserstoffentwicklung und Bildung eines braunen Niederschlages auf. Durch die Entstehung des letzteren werden die Natriumpartikelchen jedoch sehr bald der weiteren Einwirkung der Diazoverbindung entzogen, sodass ein noch durch metallisches Natrium verunreinigtes Product resultirt.

Auf Zusatz von Natrium- resp. Kaliumalkoholat zu einer aetherischen Lösung von Diazoessigaether gewinnt man ebenfalls ein in Alkohol und Aether wenig lösliches, in trocknem Zustande gelbes, krystallinisches Salz, welches sich unter Ausschluss der Feuchtigkeit unverändert aufbewahren lässt.

Diese Verbindungen sind noch nicht in völlig reinem Zustande erhalten und auch nicht näher untersucht worden. Die

1) Curtius: B. d. d. ch. G. XVII, 950.

Bestimmung des Gehaltes an Natrium und Stickstoff in einem durch Fällen einer aetherischen Lösung von Diazoessigaether mit Natriumalkoholat dargestellten und über Schwefelsäure getrockneten Producte liess darauf schliessen, dass die also gewonnenen Körper Verbindungen von 1 Mol. Natriumalkoholat mit 1 Mol. Natriumdiazoessigaether $CNaN_2CO_2 \cdot R$ repräsentiren.

1) 0.2105 g (durch Natriumalkoholat sofort abgeschieden) gaben geglüht und mit Schwefelsäure zersetzt 0.1421 g Na_2SO_4; entsprechend 0.04604 g Na.

2) 0.2231 g (erst nach einigem Stehen der Lösung abgeschieden) gaben ebenso behandelt 0.1687 g Na_2SO_4; entsprechend 0.05466 g Na.

Berechnet auf $CNaN_2CO_2C_2H_5 + C_2H_5ONa$ p. C.:	Gefunden p. C.:
22.5 Na	1) 21.8 Na 2) 23.4 Na

Diese Verbindungen zerfliessen an feuchter Luft sehr bald mit blutrother Farbe. Aus ihrer wässrigen Lösung wird durch Kohlensäure nicht wieder Diazoessigaether abgeschieden. Durch Uebergiessen mit Säuren zersetzen sie sich unter Gasentwicklung und Bildung geringer Mengen eines wenig löslichen, weissen Pulvers, welches nicht näher untersucht wurde. Durch starkes Erhitzen werden sie unter Bildung reichlicher Mengen von cyanwasserstoffsauren Salzen zerstört.

3) *Verhalten des Diazoessigaethers gegen ammoniakalische Flüssigkeiten.*[1])

Diazoessigaether wurde durch halbjähriges Stehnlassen mit alkoholischem Ammoniak, womit er in allen Verhältnissen mischbar ist, nicht angegriffen. Die Flüssigkeit färbte sich im Laufe der Zeit wenig dunkler und schied nur geringe Spuren eines braunen, in Wasser leicht löslichen Körpers aus, welcher mit Säuren übergossen keinen Stickstoff entwickelte. Nach dem

1) Curtius: B. d. d. ch. G. XVIII, 1284.

Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück, welche im Vacuum über Schwefelsäure nach einigen Wochen ohne einen bemerkenswerthen Rückstand zu hinterlassen, verdunstete, demnach aus unangegriffenem Diazoessigaether bestand.

Starkes wässriges Ammoniak wirkt dagegen auf Diazoessigaether unter Bildung von Diazoacetamid ein.

Die Einwirkung geht auch in diesem Falle nur langsam vor sich. 100 cbc 25 proc. Ammoniak vermögen bei Zimmertemperatur nahezu 10 g Diazoessigsäuremethylaether aufzulösen. Von 7 g dieser Verbindung, welche mit 60 cbc 25 proc. wässrigem Ammoniak in einem Rohre eingeschlossen worden waren, konnten nach Verlauf von 12 kalten Wintertagen noch 2.3 g der Lösung durch Aether unverändert entzogen werden.

Diazoacetamid CHN_2CONH_2.

Darstellung. Diazoessigaether (am zweckmässigsten die Methylverbindung) wird mit der 8—10 fachen Menge 25 proc. wässrigen Ammoniaks zusammengebracht und in einer starken, gut verschlossenen Flasche so lange bei Kellertemperatur unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen, bis Aether durch Schütteln mit der Lösung nicht mehr gelb gefärbt wird.

Die Umwandlung in das Amid ist erst nach einigen Monaten vollständig beendet. Die Gefässe zeigen, wenn die angewandten Verbindungen rein waren, beim Oeffnen nur geringen Druck.

Die goldgelbe Flüssigkeit wird von geringen Mengen ausgeschiedener schwer löslicher Substanz, auf welche ich bei der Beschreibung der Pseudodiazoverbindungen später zurückkommen werde, abfiltrirt und auf flachen Tellern über Aetzkali und Schwefelsäure, schliesslich unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit bei Zimmertemperatur verdunstet. Sie erstarrt vollständig in prächtigen, gelben Krystallprismen oder Blättern, welche auf einer porösen Platte abgepresst und

unter Hinterlassung geringer Mengen einer braunen schmierigen Substanz aus lauwarmem absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich Diazoacetamid in grossen, goldgelben, durchsichtigen Prismen aus.

Die Analyse führte zu der erwarteten Formel CHN_2CONH_2. Die Substanz wurde zur Verbrennung in einem geräumigen Platinschiffchen mit fein vertheiltem Kupferoxyd gemischt.

0.1937 g gaben 0.2007 g und 0.0639 g H_2O; entspr. 0.05474 g C und 0.007153 g H.

0.1018 g gaben bei 12° C. und 723 mm 43.9 cbc N; entspr. 0.04953 g N bei 0° C. und 760 mm.

Berechnet auf CHN_2CONH_2 p. C.:		Gefunden p. C.:
$C_2 = 24$	28.23 C	28.24 C
$H_3 = 3$	3.53 H	3.69 H
$N_3 = 42$	49.41 N	48.67 N
$O = 16$	18.83 O	19.40 O
$M = 85$	100.00	100.00

Ferner wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure der gasförmig entweichende Stickstoff der Diazogruppe bestimmt [1]) und in der Lösung der in Form von Chlorammonium zurückgebliebene Stickstoff als Platinsalmiak ermittelt.

0.08015 g gaben mit verdünnter HCl zersetzt bei 13° C. und 723 mm 22.5 cbc N; entspr. 0.02527 g N bei 0° C. und 760 mm.

0.08015 g gaben mit verdünnter HCl zersetzt auf Zusatz von $PtCl_4$ nach dem Glühen des gebildeten Platinsalmiaks 0.0850 g Pt; entspr. 0.01210 g N.

Berechnet auf CHN_2CONH_2 p. C.:	Gefunden p. C.:
Diazostickstoff 32.95 N	31.54 N
Amidstickstoff 16.47 N	15.10 N

1) Ueber die Zersetzung der fetten Diazoverbindungen auf nassem Wege cfr. pag. 45 ff.

Diazoacetamid krystallisirt aus Wasser in gelben durchsichtigen Tafeln oder derben Prismen, welche eine Länge von mehreren Zollen erreichen; aus Alkohol in goldgelben, blitzenden, wenig von 90° verschiedenen Prismen, welche wahrscheinlich dem monosymmetrischen System angehören. [1])

Von beiden Lösungsmitteln wird es schon in der Kälte leicht aufgenommen. In concentrirtem wässrigem Ammoniak löst es sich allmählig auf und krystallisirt beim Verdunsten der Flüssigkeit wieder unverändert aus. Diazoacetamid reagirt völlig neutral. Die Krystalle werden bei 112° plötzlich undurchsichtig und schmelzen unter heftiger Gasentwicklung bei 114°. Durch rasches Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen sie mit schwachem Geräusch.

Diazobernsteinsäureaether [2]) $\begin{matrix} CN_2CO_2 \cdot R \\ | \\ CH_2CO_2 \cdot R \end{matrix}$

Zur Darstellung des Diazobernsteinsäureaethers wurde das Rohprodukt verwandt, welches man erhält, wenn man die mit Salzsäuregas gesättigte alkoholische Lösung der Asparaginsäureaether auf dem Wasserbade eindampft und den zurückbleibenden Syrup 3 bis 4 Wochen [3]) über Aetzkali stehen lässt. Die Lösung des Diaethylaethers erstarrt bald zu einer sich fettig anfühlenden Masse von kugelförmig gestalteten Nadelbüscheln; der Dimethyaether erhärtet erst nach längerer Zeit zu einem Gemenge nadleltörmiger Krystalle. Eine Probe dieser Verbindungen darf in Eiswasser gelöst auf Zusatz von Natriumnitrit keine wesentliche Gasentwicklung zeigen. Man verfährt ganz wie bei der ausführlich mitgetheilten Darstellung des

1) Nach einer gütigen Mittheilung des Herrn Professor Groth in München.

2) Curtius und Koch: B. d. d. ch. G. XVIII, 1284.

3) Lässt man diesen Syrup sehr lange über Kali stehen, so zersetzen sich die Aether wieder unter Bildung von Producten, welche nur mehr sehr wenig Diazoverbindung geben.

Diazoessigaethers. Das restirende dunkelgelbe Oel wird durch getrocknete, auf 30—40° erwärmte Luft schliesslich gänzlich von Aether befreit.

Bis jetzt ist es nicht gelungen eine Methode aufzufinden, um Diazobernsteinsäureaether aus diesen Rohprodukten in reinem Zustande darzustellen. Der rohe Methyl- und Aethylaether bildet ein neutral reagirendes, dunkelcitronengelbes Oel, ersterer von schwachem, letzterer von stärkerem, angenehm aetherischem Geruche. Mit Wasserdämpfen sind diese Aether nur partiell unzersetzt flüchtig.

Die Ausbeute an Diazobernsteinsäureaether aus den oben beschriebenen Asparaginsäurederivaten beträgt bis zu 50 % der Theorie. Kaum mehr als $^3/_4$ des Rohproduktes besteht nach wiederholt ausgeführten Stickstoffbestimmungen auf nassem Wege aus Diazobernsteinsäureaether. Die verunreinigenden Bestandtheile sind Fumarsäureaether (daneben wahrscheinlich Aepfelsäureaether), Alkohol und ein stickstoffhaltiger Aether, dessen später bei der Beschreibung der Azinverbindungen gedacht werden soll. Man kann rohen Diazobernsteinsäureaether nicht lange unverändert aufbewahren. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt er sich sehr schnell.

Da die Aether der Diazobernsteinsäure nicht analysirt werden konnten, habe ich dieselben, analog der Bildung von Diazoacetamid aus Diazoessigaether, mittelst wässrigen Ammoniaks in die leicht rein zu erhaltenden, vortrefflich characterisirten Diazosuccinaminsäureaether überführt. Hierdurch, wie durch die später zu beschreibende Ueberführung von Diazobernsteinsäure durch reducirende Mittel in Asparaginsäure und Ammoniak wird zur Genüge bewiesen, dass dem Diazobernsteinsäureaether die Zusammensetzung $\begin{matrix} CN_2CO_2 \cdot R \\ | \\ CH_2CO_2 \cdot R \end{matrix}$ in der That zukommt, derselbe also analog der Bildung von Diazoessigaether ebenfalls durch Abspaltung zweier Moleküle Wasser aus dem Nitrit des Asparaginsäureaethers entsteht.

Diazosuccinaminsäureaether $\begin{matrix} CN_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2 \cdot R. \end{matrix}$

Diese Körper entstehen durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Diazobernsteinsäureaether, indem in letzterem ein Oxaethyl durch Amid ersetzt wird.

Darstellung. Diazobernsteinsäureaether wird mit dem 2 fachen Vol. concentrirtesten wässrigen Ammoniaks überschichtet in einer verschlossenen Flasche eine Woche der Winterkälte ausgesetzt.

Die ganze Flüssigkeit erstarrt nach dieser Zeit zu einem dichten Brei von gelben Blättchen (Diazosuccinaminsäureaether), welcher je nach der Reinheit der angewandten Substanz mit wenig oder mehr von einem braunen, sandigen Pulver (Fumaramid) untermischt ist. Man kocht die abgepresste Masse wiederholt mit Aether aus, wobei alle Diazoverbindung in Lösung geht. Durch oftmaliges Ausschütteln der Mutterlauge mit Aether gewinnt man eine weitere Menge Diazosuccinaminsäureaether, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels sofort rein zurückbleibt. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt im Vacuum ebenfalls noch Diazosuccinaminsäureaether in grossen Tafeln aus. — Die Ausbeute an Aethylaether betrug bis zu 40 %.

Allgemeine Eigenschaften.

Die Aether der Diazosuccinaminsäure sind gelbe, neutral reagirende Körper von hervorragendem Krystallisationsvermögen, welche unter Gasentwicklung schmelzen, bei raschem Erhitzen jedoch verpuffen. Sie werden ziemlich schwierig von kaltem, leichter von kochendem Aether aufgenommen. In Eiswasser sind sie ziemlich schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und können daraus unzersetzt umkrystallisirt werden.

Diazosuccinaminsäureaether wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt!

Diazosuccinaminsäuremethylaether $\begin{matrix} CN_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2CH_3 \end{matrix}$

Krystallisirt aus Aether oder Alkohol in mehr als zollangen, goldgelben Prismen, welche bei 84° C. schmelzen.

0.1507 g gaben mit CuO verbrannt 0.21145 g CO_2 und 0.0648 g H_2O; entsprechend 0.05766 g C und 0.007199 g H.

0.1104 g gaben bei 21° C. und 721 mm 27.5 cbc N; entsprechend 0.02966 g N bei 0° C. und 760 mm.

berechnet auf $C_5H_7N_3O_3$ p. C.:		gefunden p. C.:
$C_5 = 60$	38.22 C	38.26 C
$H_7 = 7$	4.45 H	4.77 H
$N_3 = 42$	26.76 N	26.86 N
$O_3 = 48$	30.57 O	30.11 O
$M = 157$	100.00	100.00

Diazosuccinaminsäureaethylaether $\begin{matrix} CN_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$

Krystallisirt aus Aether in langen, flachen Prismen, welche wahrscheinlich dem rhombischen System angehören und bei 110—112° unter Gasentwicklung schmelzen.

1) 0.0918 g gaben mit CuO verbrannt bei 8° C. und 722 mm 20.0 cbc N; entsprechend 0.02294 g N bei 0° C. und 760 mm.

2) 0.1336 g gaben bei 11° C. und 726 mm 28.4 cbc N; entsprechend 0.0326 g N bei 0° C. und 760 mm.

0.2030 g gaben mit CuO verbrannt 0.3142 g CO_2 und 0.0940 g H_2O; entsprechend 0.08569 g C und 0.01044 g H.

berechnet auf $C_6H_9N_3O_3$ p. C.:		gefunden p. C.:	
$C_6 = 72$	42.10 C	2) 42.21 C	1) —
$H_9 = 9$	5.26 H	5.14 H	—
$N_3 = 42$	24.57 N	24.41 N	24.99 N
$O_3 = 48$	28.07 O	28.24 O	—
$M = 171$	100.00	100.00	—

Beständigkeitsformen der Diazofettsäuren.

Die bis hieher beschriebenen Derivate der Diazoessigsäure und Diazobernsteinsäure bieten einen Ueberblick über die Formen dar, in welchen Diazoverbindungen von Fettsäuren überhaupt existiren können. Es folgt aus ihnen, dass diazotirte Fettsäuren im freien Zustande nicht existenzfähig sind, indem dieselben, wenn man sie aus den Lösungen ihrer Salze abzuscheiden versucht, sich sofort unter Stickstoffentwicklung zersetzen. Eine freie Amidosäure lässt sich daher auch nicht in eine Diazosäure überführen, eine Thatsache, auf Grund welcher man bisher als allgemeine Regel aufgestellt hat, dass Verbindungen der Fettreihe mittelst salpetriger Säure sich überhaupt nicht in Diazoverbindungen überführen lassen. Beständig sind die Diazofettsäuren in Form ihrer Salze, wenigstens deren wässriger Lösung, ihrer Aether und ihres Amids, das heisst also nur dann, wenn die Wirkung des Hydroxylwasserstoffs der Säure abgestumpft worden ist. Bei zweibasischen Säuren ist der Austausch eines Hydroxyls gegen Oxaethyl noch nicht genügend, um der Diazoverbindung Beständigkeit zu verleihen. Der Asparaginsäuremonaethylaether liefert z. B. keine Diazoverbindung, wohl aber der Diaethylaether. Ist eines der beiden Oxyaethyle des Aethers einer zweibasischen Säure durch Amid ersetzt, wie dies z. B. im Succinaminsäureaether der Fall ist, so wird die Beständigkeit der Diazoverbindung dadurch noch erhöht. Die Diazosuccinaminsäureaether sind die einzigen, bis jetzt dargestellten freien Diazoverbindungen, welche durch Kochen mit Wasser keine Veränderung erleiden. Es lässt sich dem-

nach als Regel aufstellen, dass Diazoverbindungen von Fettsäuren nur dann beständig sind, wenn sie kein freies Carboxyl mehr enthalten.

Salpetrige Säure und Aminbasen der Fettreihe.

Die Untersuchung über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminbasen der Fettreihe ist noch nicht abgeschlossen. Dass sich die Nitrite dieser Körper darstellen lassen, habe ich schon früher angeführt. Aethylamin- und Methylaminnitrit liefern wahrscheinlich keine fassbaren Diazoverbindungen. Ob salpetrigsaures Benzylamin in eine Diazoverbindung übergehen kann, ist noch nicht endgültig festgestellt.

Höchst eigenthümlich ist das *Verhalten des Aldehydammoniaks in saurer wässriger Lösung gegen salpetrige Säure.* Es entsteht eine citronengelbe, flüssige Base, welche mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig ist und genau wie Campher riecht. Dieselbe ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, siedet unter 35 mm Druck unzersetzt bei 95° C., bei gewöhnlichem Luftdruck unter starker Zersetzung gegen 170°. Das frisch destillirte gelbe Oel färbt sich beim Stehen in geschlossenen Gefässen unter Abscheidung eines rostbraunen Bodensatzes rasch dunkler. Leitet man trocknes Salzsäuregas in die aetherische Lösung dieses Körpers, so fällt ein weisses, in Alkohol und Wasser äusserst lösliches Chlorhydrat in Form weisser Nädelchen aus. Man kann aus diesem Satz die ursprüngliche Base jedoch nicht wieder abscheiden.

Dieser Körper, welcher äusserlich viel Aehnlichkeit mit Diazofettsäureaethern besitzt, ist aber keine einfach zusammengesetzte Diazoverbindung mehr; er entfärbt sich beim Kochen mit Säuren ohne wesentliche Gasentwicklung. Die Dampfdichte bewies, dass 3 Moleküle Aldehydammoniak an seiner Bildung betheiligt sind. Den zahlreichen Analysen, welche keine scharfen Resultate gaben, kann bis jetzt nur mit Sicherheit entnommen werden, dass der Körper auf 3 Moleküle Aldehyd 2 Atome Sticktoff enthält.

Entsprechend der Bildung von Diazoessigaether wurde erwartet, dass die Reaction im Sinne der Gleichung:

$$CH_3C\begin{cases} H \\ NH_2 \\ OH \end{cases} + NOOH = CH_3CN_2OH + 2\,H_2O$$

verlaufen, der resultirende Körper demnach ein Diazomethylcarbinol repräsentiren werde, d. h. Aethylalkohol, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 2 Atome Stickstoff vertreten sind.

II. Abtheilung.

Umwandlungsproducte der fetten Diazoverbindungen.

Die Diazoverbindungen der Fettsäuren sind ausserordentlich reactionsfähige Körper, indem sie grosse Neigung zeigen ihren Gehalt an Stickstoff abzuspalten und die dadurch an einem Kohlenstoffatom freiwerdenden beiden Affinitäten durch andere Radicale zu besetzen. Diese Abspaltung von Stickstoff geht aber auf zweierlei Art vor sich, indem entweder eines oder mehrere Moleküle Diazoverbindung sich an der Reaction betheiligen. Die beiden Stickstoffatome des zweiwerthigen Radicals $\left(C\begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}\right)''$, welches diese Körper enthalten, verhalten sich näm-

lich je nach den Umständen sehr verschieden. Einmal besitzen sie ausserordentliche Neigung gemeinschaftlich mit einander auszutreten, dann aber zeigen sie auch wieder unverkennbares Bestreben sich von einander zu entfernen, indem aus mehreren Molekülen eines Diazokörpers nur ein Theil des Stickstoffs gasförmig abgespalten wird. Die erstere Art des Austritts von Stickstoff wird im Allgemeinen immer dann veranlasst, wenn fremde Körper — Wasser, Halogene, Säuren, Aldehyde etc. — auf die Diazoverbindung einwirken. Die zweite Art der Stickstoffabspaltung dagegen bewirken die einzelnen Moleküle der Diazo-

verbindung unter sich selbst, ohne gleichzeitig stattfindenden Eingriff fremder Körper. Ganz scharf sind diese beiden Reactionen aber nur in sehr seltenen Fällen von einander geschieden, z. B. bei der Einwirkung von Wasser auf Diazoessigaether; gewöhnlich begleitet die zweite die erstere, wenn auch in sehr geringem Maasse, tritt aber reichlicher auf, wenn die Diazoverbindung von dem Körper, welchen man mit ihr zusammenbringt, nur schwierig angegriffen wird.

Nachstehende Gleichungen mögen diese sehr verschiedenen Vorgänge veranschaulichen.

I. $CHN_2CO_2 \cdot R + H_2O = CH_2(OH)CO_2 \cdot R + N_2$.
Glycolsäureaether.

II. $4\,CHN_2CO_2 \cdot R = C_8H_4N_2O_8 \cdot R_4 + 3N_2$.
Diazoessigaether. Azinbernsteinsäureaether.

I. $\begin{matrix} CN_2CO_2 \cdot R \\ | \\ CH_2CO_2 \cdot R \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH(OH)CO_2 \cdot R \\ | \\ CH_2CO_2 \cdot R \end{matrix} + N_2$.
Aepfelsäureaether.

II. $\begin{matrix} CN_2CO_2 \cdot R \\ | \\ 2\,CH_2CO_2 \cdot R \end{matrix} = C_8H_4N_2O_8 \cdot R_4 + N_2$.
Diazobernsteinsäureaether. Azinbernsteinsäureaether.

Die durch die Gleichungen II ausgedrückten Zersetzungserscheinungen der Diazoverbindungen, welche auf einer partiellen Eliminirung von Stickstoff beruhen, werden später unter der Klasse der „Azinverbindungen“ besonders besprochen werden. Zunächst sollen hier diejenigen Umwandlungen von Diazoverbindungen ins Auge gefasst werden, welche eine vollständige Ausscheidung des Stickstoffs zur Folge haben. Dieselben werfen helles Licht auf die Constitution dieser Verbindungen.

Es giebt nur wenige Körper, welche mit Diazoessigaether nicht durch anhaltendes Erhitzen unter Stickstoffentwicklung in Reaction treten. Am heftigsten wirken Mineralsäuren, Halogene und Halogenwasserstoffe auf fette Diazoverbindungen ein, am langsamsten Kohlenwasserstoffe, aber selbst diese werden schliess-

lich vollständig verändert. Schwefelsäure auf Diazoessigaether getropft, bewirkt eine heftige Detonation. Die übrigen Mineralsäuren greifen wie die Halogene die Verbindungen ebenfalls schon in der Kälte auf das heftigste an, völlige Entbindung des Stickstoffs unter starker Ewärmung veranlassend. Wasser, Alkohol und organische Säuren wirken erst beim Erwärmen, dann aber ebenfalls sehr intensiv ein.

Wenn Diazoessigsäure Stickstoff entwickelt, werden zwei Affinitäten am Methylkohlenstoff frei. Diese werden auf irgend eine Weise durch Reste der die Stickstoffabgabe bewirkenden Verbindung ersetzt, und zwar tritt vor allem das Bestreben hervor eine dieser Affinitäten durch ein Wasserstoffatom zu befriedigen. Verbindungen, welche ein Hydroxyl oder Carboxyl enthalten, wirken deshalb besonders lebhaft auf Diazoessigaether ein. Das Wasserstoffstom befriedigt die eine der frei gewordenen Affinitäten, das Uebrigbleibende drängt sich als einwerthiges Radical an die Stelle der zweiten, noch freien Affinität. Wasser erzeugt so aus Diazoessigsäure Glycolsäure, Alkohol Aethylglycolsäure, Essigsäure Acetylglycolsäure, Hippursäure Hippurylglycolsäure etc. etc. Aber auch schwieriger zu beschaffende Wasserstoffatome werden herbeigeholt, z. B. aus dem Amid des Anilins, aus der Aldehydgruppe der Aldehyde. Letztere geben mit Diazoessigaether Ketonsäuren, Benzaldehyd beispielsweise Benzoylessigsäure, indem eine der frei gewordenen Affinitäten der Essigsäure durch das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe, das andere durch Benzoyl ersetzt wird. Halogenwasserstoffsäuren werden natürlich ganz analog zur Befriedigung dieser Affinitäten verwandt. Sie erzeugen aus Diazofettsäuren die einfach halogenisirten Säuren, die Halogene selbst ersetzen in der Diazoverbindung zwei Atome Stickstoff durch zwei Atome Chlor, Brom etc. So gibt Salzsäure Monochloressigsäure, Jod Dijodessigsäure u. s. f.; sogar Cyan tritt substituirend ein. Wirkt der Halogenwasserstoff in wässriger Lösung auf die Diazoverbindung, so wird meistens nur ein Theil in die einfach gechlorte Verbindung umgewandelt, indem durch den Einfluss des

Wassers gleichzeitig Glycolsäure entsteht. Je stärker die Halogenwasserstoffsäure ist, um so weniger Glycolsäure wird gebildet. So wandelt concentrirte wässrige Salzsäure Diazoessigaether nahezu vollständig in Chloressigaether um, Fluorwasserstoff verhält sich dagegen wie eine sehr schwache Säure, indem er nur im wasserfreien Zustande substituirend einwirkt, in concentrirtester wässriger Lösung dagegen nur Glycolsäure resp. Diglycolsäure erzeugt.

Körper, welche kein leicht disponibles Wasserstoffatom haben, wirken deshalb auch nur schwierig auf Diazoverbindungen ein, z. B. Ketone und Kohlenwasserstoffe, aber auch diese Verbindungen werden, wenn auch erst nach hartem Kampfe, mit dem zweiwerthigen Essigsäurerest $(CHCOOH)''$ in Verbindung gebracht.

Die Zahl der Substitutionsprodukte von Fettsäuren und ihren Derivaten, welche man durch Einwirkung organischer und anorganischer Substanzen der verschiedensten Körperklassen auf die Diazoverbindungen erhalten kann, ist ausserordentlich gross. Auf anderen Wegen schwierig zu erhaltende Verbindungen — ich erinnere nur an die unsymmetrische Dijodbernsteinsäure — werden mittelst dieser Reaction leicht zugänglich, neue können, da stets zwei Affinitäten eines Kohlenstoffatoms sich an der Reaction betheiligen, in überraschender Reichhaltigkeit dargestellt werden.

Nachstehende Gleichungen mögen das hier Gesagte in übersichtlicher Weise veranschaulichen. Dieselben beziehen sich auf einige wenige wichtige Repräsentanten von Körperklassen, welche in Bezug auf ihre Einwirkung auf Diazoessigaether genauer studirt worden sind.

Diazoessigsäure

$$N_2CHCOOH + HO \cdot H = \underset{\text{Glycolsäure}}{(OH)CH_2COOH} + N_2$$

$$2N_2CHCOOH + HO \cdot H = O\begin{matrix}\diagup CH_2COOH \\ \diagdown CH_2COOH\end{matrix} + 2N_2$$

Diglycolsäure

Diazoessigsäure

$N_2CHCOOH + C_2H_5O \cdot H = C_2H_5O \cdot CH_2COOH + N_2$
Aethylglycolsäure

$N_2CHCOOH + CH_3COO \cdot H = CH_3COO \cdot CH_2COOH + N_2$
Acetylglycolsäure

$N_2CHCOOH + C_6H_5NHCH_2COO \cdot H = C_6H_5NHCH_2COO \cdot CH_2COOH + N_2$
Hippursäure — Hippurylglycolsäure

$N_2CHCOOH + Cl \cdot H = Cl \cdot CH_2COOH + N_2$
Chloressigsäure

$N_2CHCOOH + Cl \cdot Cl = Cl\,CHClCOOH + N_2$
Dichloressigsäure

$N_2CHCOOH + C_6H_5NH \cdot H = C_6H_5NH \cdot CH_2COOH + N_2$
Anilidoessigsäure

$N_2CHCOOH + C_7H_5CO \cdot H = C_6H_5CO \cdot CH_2COOH + N_2$
Benzoylessigsäure

$N_2CHCOOH + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot CH_2COOH + N_2$
(Pseudo) Phenylessigsäure

etc. etc.

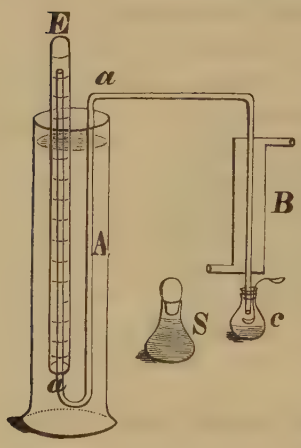
Bestimmung des Stickstoffs in fetten Diazoverbindungen auf nassem Wege.

Viele der angedeuteten Reactionen verlaufen derart quantitativ, dass man den Stickstoffgehalt der fetten Diazoverbindungen durch Zersetzung mittelst einer dieser Substanzen leicht und annähernd genau bestimmen kann.

Die in Aether, Benzol oder ähnlichen Mitteln löslichen Verbindungen lassen sich durch eine Auflösung von Jod in einem indifferenten Medium von bekanntem Gehalt titriren, indem, sobald kein Stickstoff mehr gegen Jod ausgetauscht wird, die citronengelbe Färbung scharf in Roth umschlägt. Am meisten empfiehlt sich jedoch, den Stickstoffgehalt der Diazoverbindung durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure volumetrisch zu bestimmen und zwar am besten in der Weise, dass man das durch den abgeschiedenen Stickstoff verdrängte Gasvolumen direct misst. Die Zersetzung in einem Gefäss vorzunehmen, in welchem man vorher die Luft durch Kohlensäure verdrängt hat, empfiehlt sich, trotz der grösseren

Genauigkeit der Methode an sich, der ausserordentlichen Flüchtigkeit der Diazofettsäureaether halber wenig.

In den mit Wasser gefüllten, geräumigen Cylinder A ist ein U-förmig gebogenes, dünnes Capillarrohr a in der Weise eingesenkt, dass es das Niveau der Flüssigkeit ein Stück überragt. Ueber den einen Schenkel wird ein Eudiometerrohr E gestülpt, während der andere mit einem kleinen, vertical stehenden Kühler B verbunden ist, an dessen unteres Ende ein sehr kleines Kölbchen c mit einem Gummipropfen, durch welchen ein löffelförmig gebogener Platindraht luftdicht geführt ist, angeschlossen werden kann. Dieses Kölbchen wird etwa zur Hälfte mit ausgekochter, sehr verdünnter Schwefelsäure gefüllt, die abgewogene Substanz (c. 0,2 g) in dem kleinen Fläschchen S mit Glaskugelverschluss auf das löffelförmige Ende des Platindrahtes gebracht und das Kölbchen hierauf durch den Gummistopfen mit dem Kühler luftdicht verbunden. Sobald des Luftvolumen in dem Eudiometerrohr keine Veränderung mehr erleidet, was man in sehr empfindlicher Weise durch den Stillstand eines in der Capillarröhre befindlichen kleinen Wassertropfens beobachten kann, liest man das Anfangsvolum und die Temperatur ab, schleudert das Eimerchen mit der Substanz durch Schütteln des Platindrahtes in die Flüssigkeit hinein und erhitzt die letztere allmählich zum Sieden. Sobald die Zersetzung beendet ist, was nach wenigen Minuten der Fall zu sein pflegt, lässt man vollständig erkalten, schiebt das Eudiometer wieder so weit in die Höhe, bis das Niveau der Flüssigkeit in demselben mit demjenigen des grossen Cylinders übereinstimmt und liest nun das vergrösserte Volum unter annähernd denselben Druck- und Temperaturverhältnissen ab, unter welchen



das Anfangsvolumen gestanden hat. Die Differenz der beiden Volumina entspricht dem ausgetriebenen Volum des Stickgases, woraus der Stickstoffgehalt der Substanz in der gewöhnlichen Weise berechnet wird.

Will man den Stickstoffgehalt einer Verbindung bestimmen, welche neben der Diazogruppe noch Amid enthält, zum Beispiel des Diazoacetamids, so wendet man als Zersetzungsmittel verdünnte Salzsäure an und kann dann das entstandene Ammonium im Rückstande durch Platinchlorid ebenfalls ermitteln, demnach den Diazo- und den Amidstickstoff in einer Operation gleichzeitig nebeneinander bestimmen.

An Stelle von Salzsäure oder Schwefelsäure sind andere Mittel, Wasser, Eisessig, Anilin, Xylol etc. ebenfalls verwendbar, vorausgesetzt, dass man einen sehr grossen Ueberschuss dieser Verbindungen zusetzt. Nur in diesem Falle, wenn sich die Menge der Diazoverbindung zu derjenigen des sie zersetzenden Körpers geradezu wie $1:\infty$ verhält, wird der Stickstoff auch durch Verbindungen, welche in aequivalenten Mengen nur sehr schwierig mit Diazoessigaether in Reaction treten, wie z. B. durch Xylol vollständig abgespalten.

Die nachstehende Tabelle lässt deutlich erkennen, dass für diese Art von Stickstoffbestimmungen unter der genannten Bedingung die Natur des die Diazoverbindung zersetzenden Körpers gleichgiltig ist. Man ersieht ferner aus ihr, dass man auf diesem Wege niemals zu dem vollen Werth des Stickstoffgehalts gelangt, wie ihn die Verbrennung ergibt. Die Differenz zwischen dem wahren Stickstoffgehalt der Verbindungen und dem gefundenen beträgt selten weniger als $^1/_2$, aber auch nicht mehr als $1^1/_2$ per centum, so dass diese Methode trotz ihrer absoluten Ungenauigkeit der grossen Einfachheit und Schnelligkeit halber, mit welcher sie ausgeführt werden kann, besonders für die Prüfung der Reinheit von flüssigen Diazoverbindungen doch von bedeutendem Werthe ist, da sie sehr gleichmässige Resultate liefert. Ergibt eine nach der beschriebenen Methode ausgeführte Stickstoffbestimmung gegen 1% weniger Stickstoff, als die Berechnung

verlangt, so darf man von der Reinheit der untersuchten Substanz überzeugt sein. Das Deficit findet einerseits in der Ungenauigkeit der Methode mit ihren mannigfachen Fehlerquellen, andererseits aber nicht zum Mindesten in dem Umstande genügende Erklärung, dass alle Zersetzungserscheinungen der Diazoverbindungen durch fremde Substanzen stets in geringem Maasse von einer schon früher erwähnten, secundären Reaction begleitet werden, durch welche unter nur partieller Abgabe von Stickstoff eine Substanz, die „Azinbernsteinsäure" gebildet wird, welche selbst noch Stickstoff in einer Form enthält, in welcher dieser nicht mehr als Gas ausgeschieden werden kann.

Qualitative Untersuchung des Gases.

In einem sehr kleinen Entbindungsfläschchen wurden 8 g reiner Diazoessigsäureaethylaether durch Zutropfen von verdünnter reiner Schwefelsäure (1 SO_4H_2 : 20 aq.) allmählich unter Abkühlung des Gefässes zersetzt, das Gas, nachdem mehr als 1 Liter entwickelt worden war, in Röhren über Quecksilber aufgefangen und auf Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und namentlich auf Oxydationsstufen des Stickstoffs in der üblichen Weise geprüft. Die sämmtlich negativ ausfallenden Resultate ergaben die Anwesenheit von reinem Stickstoff.

In gleicher Weise wurde das bei der Umwandlung von Diazoessigaether in Azinbernsteinsäureaether (siehe später) durch Erhitzen auf 110° noch der Gleichung

$$4\,CHN_2CO_2 \cdot R = C_8H_4N_2O_8 \cdot R_4 + 3\,N_2$$

entweichende Gas untersucht und ebenfalls als reiner Stickstoff erkannt.

Quantitative Versuche.

Diazoessigsäuremethylaether. $CHN_2CO_2 \cdot CH_3$.

1) 0.1442 g gaben bei 24° C. und 716 mm 36.2 cbc N; entsprechend 0.03819 g N bei 0° C. und 760 mm.
2) 0.1273 g gaben bei 21° C. und 715 mm 32.8 cbc N; entsprechend 0.03505 g N bei 0° C. und 760 mm.
3) 0.1367 g gaben bei 19° C. und 722 mm 33.2 cbc N; entsprechend 0.03621 g N bei 0° C. und 760 mm.
4) 0.1178 g gaben bei 17° C. und 722 mm 28.9 cbc N; entsprechend 0.03184 g N bei 0° C. und 760 mm.
5) 0.1138 g gaben bei 20° C. und 722 mm 28.3 cbc N; entsprechend 0.03072 g N bei 0° C. und 760 mm.
6) 0.1272 g gaben bei 20° C. und 723 mm 32.2 cbc N; entsprechend 0.03501 g N bei 0° C. und 760 mm.
7) 0.1552 g gaben bei 20° C. und 723 mm 39.3 cbc N; entsprechend 0.04273 g N bei 0° C. und 760 mm.
8) 0.2026 g gaben bei 20° C. und 719 mm 51.6 cbc N; entsprechend 0.05575 g N bei 0° C. und 760 mm.
9) 0.2375 g gaben bei 12,5° C. und 726 mm 56.2 cbc N; entsprechend 0.06324 g N bei 0° C. und 760 mm.

Diazoessigsäureaethylaether. $CHN_2CO_2 \cdot C_2H_5$.

1) 0.1904 g gaben bei 21° C. und 722 mm 39.7 cbc N; entsprechend 0.04287 g N bei 0° C. und 760 mm.
2) 0.2152 g gaben bei 24° C. und 719 mm 46.7 cbc N; entsprechend 0.04946 g N bei 0° C. und 760 mm.
3) 0.1819 g gaben bei 20° C. und 719 mm 37.3 cbc N; entsprechend 0.04030 g N bei 0° C. und 760 mm.
4) 0.1669 g gaben bei 18° C. und 718 mm 35.6 cbc N; entsprechend 0.03879 g N bei 0° C. und 760 mm.
5) 0.2005 g gaben bei 15° C. und 710 mm 41.0 cbc N; entsprechend 0.04878 g N bei 0° C. und 760 mm.

6) 0.1775 g gaben bei 16° C. und 717 mm 35.8 cbc N; entsprechend 0.03988 g N bei 0° C. und 760 mm.

7) 0.2178 g gaben bei 13° C. und 727 mm 44.0 cbc N; entsprechend 0.04973 g N bei 0° C. und 760 mm.

Diazoessigsäureamylaether. $CHN_2CO_2 \cdot C_5H_{11}$.

1) 0.1787 g gaben bei 19° C. und 722 mm 27.5 cbc N; entsprechend 0.0300 g N bei 0° C. und 760 mm.

2) 0.1911 g gaben bei 20° C. und 723 mm 30.7 cbc N; entsprechend 0.03337 g N bei 0° C. und 760 mm.

Diazoacetamid. $CHN_2CO \cdot NH_2$.

1) 0.08015 g gaben bei 13° C. und 723 mm 22.5 cbc N; entsprechend 0.02527 g N bei 0° C. und 760 mm.

Diazosuccinaminsäureaethylaether. $\begin{matrix} CN_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$

1) 0.1430 g gaben bei 13° C. und 702 mm 20.4 cbc N; entsprechend 0.02224 g N bei 0° C. und 760 mm.

Bestimmung des Stickstoffs durch Titriren mittels Jod.

Der Process vollzieht sich nach der Gleichung:

$$CHN_2CO_2 . R + J_2 = CHJ_2CO_2 . R + N_2.$$

Etwas mehr als die berechnete Menge Jod wird genau abgewogen, in absolutem Aether gelöst und zu einer Auflösung der abgewogenen Menge Diazoessigaether in Aether aus einer Bürette zufliessen gelassen, bis die citronengelbe Farbe in Roth umschlägt. Man erwärmt gegen das Ende der Reaction die zu titrirende Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Der Farbenumschlag lässt sich scharf erkennen. Die übrig bleibende Jodlösung wird in einem Kölbchen von bekanntem Gewicht sehr vorsichtig abgedampft und das zurückbleibende Jod gewogen.

Zusammenstellung der Analysen.

Zersetzungsmittel	$CHN_2CO_2 \cdot CH_3$		$CHN_2CO_2 \cdot C_2H_5$		$CHN_2CO_2 \cdot C_5H_{11}$		$CHN_2CO \cdot NH_2$		$CN_2CO \cdot NH_2$ | $CH_2CO_2 \cdot C_2H_5$	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
SO_4H_2 sehr verdünnt	[8] 27.49 N [9] 26.63 N	28.00 N	[3] 22.13 N [2] 22.98 N [4] 23.24 N [5] 22.88 N	24.57 N	[2] 17.47 N	17.95 N	—	—	[1] 15.55 N	16.38 N
$SO_4H_2 + 100$ aq.	[7] 27.50 N	28.00 N	[6] 22.47 N [7] 22.83 N	24.57 N	—	—	—	—	—	—
$SO_4H_2 + 5$ aq.	[1] 26.50 N	28.00 N	—	—	—	—	—	—	—	—
HCl concentrirt	[3] 26.50 N	28.00 N	—	—	—	—	[1] 31.54 N	32.95 N	—	—
Eisessig	[2] 27.53 N	28.00 N	[1] 22.51 N	24.57 N	[1] 16.81 N	17.95 N	—	—	—	—
abs. Alkohol	[4] 27.06 N	28.00 N	—	—	—	—	—	—	—	—
Xylol	[5] 27.00 N	28.00 N	—	—	—	—	—	—	—	—
Anilin	[6] 27.47 N	28.00 N	—	—	—	—	—	—	—	—

1) 2.0230 g Diazoessigsäureaethylaether verbrauchten 4.4618 g J; entsprechend einer Menge von 0.3991 g N.

2) 2.4385 g Diazoessigsäureaethylaether verbrauchten 5.3475 g J; entsprechend einer Menge von 0.5919 g N.

berechnet auf $CHN_2CO_2C_2H_5$ p. C.:	gefunden p. C.:
24.57 N	1) 24.41 N
	2) 24.28 N

Um den Gehalt von Diazostickstoff im Diazoacetamid zu ermitteln, wurde eine abgewogene Menge der Verbindung in einem Bechergläschen von bekanntem Gewicht in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit Jod bis zur dauernden Rothfärbung versetzt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit auf dem Wasserbade wurde der geringe Ueberschuss an Jod durch anhaltendes gelindes Erwärmen entfernt, und der homogene, schön krystallisirende Rückstand gewogen.

0.2312 g Diazoacetamid gaben nach dem Ersatz des Stickstoffs durch Jod 0.8272 g Substanz (Dijodacetamid); entsprechend einem Verbrauch von 0.6750 g Jod oder einer Abgabe von 0.7471 g N.

Diazostickstoff berechnet auf CHN_2CONH_2 p. C.:	gefunden p. C.:
32.95 N	32.31 N

Dieses Verfahren, den Stickstoffgehalt einer fetten Diazoverbindung durch Titriren mit Jod zu ermitteln, lässt sich nur bei ganz reinen Substanzen mit Erfolg anwenden.

Im Falle der Verunreinigung, z. B. durch Glycolsäureaether, tritt der Farbenumschlag von Gelb in Roth viel eher ein, als aller Stickstoff durch Jod ersetzt ist. Versuche, den rohen Diazobernsteinsäureaether mit Jod zu titriren, führten daher zu keinem Ziele.

Diazoessigaether und Wasser.[1])

Reines Wasser greift bei Zimmertemperatur Diazoessigaether nicht an. Beim Kochen damit wird Stickstoff langsam abgespalten, der grösste Theil verflüchtigt sich unzersetzt mit den Dämpfen. Durch anhaltendes Kochen mit viel Wasser am Rückflusskühler wird die Verbindung quantitativ nach der Gleichung

$$CHN_2CO_2R + H_2O = CH_2OHCO_2 . R + N_2$$

in **Glycolsäureaether** übergeführt, welcher rasch zu Glycolsäure verseift wird.

Die klare, farblose Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit Barytwasser behandelt und nach dem Entfernen von überschüssigem Baryum durch Kohlensäure auf dem Wasserbade eingeengt. Ueber Schwefelsäure scheidet sich wasserfreier glycolsaurer Baryt in kleinen, harten, glänzenden Kryställchen aus. Dieselben wurden über Schwefelsäure und hierauf bei 120° C. getrocknet, wobei kein Gewichtsverlust mehr eintrat. Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung $\begin{matrix} CH_2OHCO_2 \\ CH_2OHCO_2 \end{matrix}\rangle Ba.$

1) 1.0032 g bei 120° getrocknet gaben 0.8080 g Ba SO_4; entsprechend 0.4750 g Ba.

2) 0.2959 g bei 120° getrocknet gaben mit CuO verbrannt (0.1370 g CO_2 als Gas und 0.04536 g CO_2 an Ba gebunden =) 0.18236 g CO_2 und 0.0591 g H_2O; entsprechend 0.04973 g C und 0.006569 g H.

berechnet auf $C_4H_6O_6Ba$ p. C.:		gefunden p. C.:
$C_4 = 48$	16.72 C	16.81 C
$H_6 = 6$	2.09 H	2.22 H
$O_6 = 96$	33.46 O	33.61 O
$Ba = 137$	47.73 Ba	47.36 Ba
$M = 287$	100.00	100.00

1) Curtius: B. d. d. ch. G. XVI, 2230. —

Diazobernsteinsäureaether und Wasser. [1])

Man durfte analog der Bildung von Glycolsäure aus Diazoessigsäure erwarten, dass Aepfelsäure entsteht, wenn man Diazobernsteinsäureaether mit Wasser kocht. In der That bildet sich aber wesentlich **Fumarsäureaether**, indem an Stelle des Stickstoffs kein Wasser aufgenommen wird. Der Process vollzieht sich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CN_2CO_2 \,.\, R \\ | \\ CH_2CO_2 \,.\, R \end{matrix} + H_2O = C_2H_2 \begin{cases} CO_2 \,.\, R \\ CO_2 \,.\, R \end{cases} + N_2 + H_2O.$$

Diazobernsteinsäureaether wird durch kaltes Wasser nicht verändert. Kocht man den Methylaether mit Wasser anhaltend am Rückflusskühler, so entweicht lebhaft Stickstoff, und die entfärbte Flüssigkeit ist nach dem Erkalten mit glänzenden, farblosen Prismen erfüllt. Der Körper ist Fumarsäuredimethylaether $C_2H_2 \begin{cases} CO_2CH_3 \\ CO_2CH_3 \end{cases}$. Er wurde mit Wasserdampf übergetrieben und mittelst Aether dem Wasser leicht entzogen. Aus Aether krystallisirte die Verbindung in grossen dreieckigen Tafeln, oder in feinen Prismen, welche bei 101—102° C. schmolzen.

Den bekannten Eigenschaften des Körpers[2]) kann noch diejenige hinzugefügt werden, dass der mit Wasserdämpfen verflüchtigte, nicht unangenehm, schwach aromatisch riechende Aether schmerzhafte rothe Anschwellungen an Augenliedern, Stirn und Nase erzeugt.

0,2900g gaben mit CuO verbrannt 0.5313 g CO_2 und 0.14525 g H_2O; entsprechend 0.1449 g C und 0.01614 g H.

---

1) Curtius u. Koch: B. d. d. ch. G. XVIII, 1296.
2) Anschütz: B. d. d. ch. G. XII, 2282.

berechnet auf $C_6H_8O_4$ p. C.:		gefunden p. C.:
$C_6 = 72$	50.00 C	49.96 C
$H_8 = 8$	5.55 H	5.56 H
$O_4 = 64$	44.45 O	44.48 O
$M = 144$	100.00	100.00

Lässt man den Aether mit starkem wässrigem Ammoniak überschichtet stehen so geht er rasch in **Fumaramid** $C_2H_2\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$ über, welches sich als sandiges, schwer lösliches Pulver abscheidet.

Fumaramid krystallisirt bei langsamer Abkühlung aus siedendem Wasser in kleinen, weissen Nadelbüscheln, welche bei 232° schmelzen.

0.2059 g gaben mit CuO verbrannt 0.81875 g CO_2 und 0.0941 g H_2O; entsprechend 0.08692 g C und 0.01046 g H.

0.1992 g gaben mit CuO verbrannt bei 11° C. und 722 mm 44.8 cbc N; entsprechend 0.05072 g N bei 0° C. und 760 mm.

berechnet auf $C_4H_6N_2O_2$ p. C.:		gefunden p. C.:
$C_4 = 48$	42.10	42.21 C
$H_6 = 6$	5.26	5.08 H
$N_2 = 28$	24.57	25.41 N
$O_2 = 32$	28.07	27.25 O
$M = 114$	100.00	100.00

Es ist bemerkenswerth, dass bei der Zersetzung von Diazobernsteinsäure, in welcher die beiden Stickstoffatome mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, Fumarsäure und nicht Maleïnsäure entsteht, während man nach der geläufigsten Anschauung über die Constitution der letzteren beiden Körper gerade das entgegengesetzte hätte erwarten sollen. Bei der Leichtigkeit, mit welcher jene Verbindungen ineinander übergehen ist die Entstehung von Fumarsäure

aus Diazobernsteinsäure allerdings nicht für die Formulirung der ersteren von zwingender Bedeutung, spricht aber immerhin zu Gunsten der Formel $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C-COOH \end{matrix}$ COOH, welche gewöhnlich der Maleïnsäure vindicirt wird.

Ich vermuthe, dass neben Fumarsäure partiell auch Aepfelsäure aus Diazobernsteinsäure durch Kochen mit Wasser entsteht. Die Zersetzungserscheinungen konnten nicht an ganz reiner Substanz beobachtet werden, aber es wurde stets weniger Fumarsäure erhalten, als man hätte erwarten sollen. Aus den syrupösen Bestandtheilen der Mutterlauge wurde Aepfelsäure noch nicht isolirt, wohl aber unsymmetrischer Azinbernsteinsäureaether (siehe später).

Diazoessigaether und Alkohol.[1])

Diazoessigaether und Alkohol wirken in der Wärme nach der Gleichung

$$CHN_2CO_2 \cdot R + C_2H_5OH = CH_2(OC_2H_5)CO_2 \cdot R + N_2$$

sehr heftig unter Bildung von **Aethylglycolsäureaether** aufeinander ein. Die Reaction verläuft also in normaler Weise, ganz analog der Einwirkung von Wasser auf Diazoessigsäure, während für die Reihe der aromatischen Verbindungen sich als Regel aufgestellt findet, dassbei der Zersetzung durch Alkohol z. B. nicht der Aether eines Phenols, sondern der entsprechende Kohlenwasserstoff neben Aldehyd gebildet wird. Dass indessen auch bei aromatischen Diazoverbindungen die Zersetzung mittelst Alkohol sehr häufig, vermuthlich sogar immer, wenigstens partiell in dem Sinne wie bei fetten Diazoverbindungen vor sich geht, ist in neuester Zeit mehrfach beobachtet worden.[2]) Trägt man trockenes Diazobenzol-

1) Curtius: B. d. d. ch. G. XVI, 2230.

2) z. B. Haller: B. d. d. ch. G. XVII, 1887; A. W. Hofmann: ib. 1917, wo sich auch vereinzelte ältere Beobachtungen citirt finden.

sulfat in siedenden absoluten Alkohol ein, so erhält man, wie ich gefunden habe, ein Produkt, von welchem $^2/_3$ aus Benzol, $^1/_3$ aus Phenaetol besteht. Andererseits habe ich bemerkt, dass ungereinigter Diazoessigaether durch Kochen mit Alkohol deutlich Aldehydgeruch entwickelt, woraus man schliessen darf, dass die Reaction also auch in diesem Falle, wenn auch nur in geringem Maasse in Sinne der Gleichung

$$CHN_2CO_2 \cdot R + C_2H_5OH = CH_3CO_2 \cdot R + CH_3COH + N_2$$

verläuft. Ich habe diesen Versuch später nicht wieder mit reinem Material wiederholt.

Roher Diazoessigsäureaethylaether wurde mit viel absolutem Alkohol am Rückflusskühler langsam erwärmt, worauf eine stürmische Gasentwicklung eintrat, welche nur durch sofortiges Kühlen mit Wasser temperirt werden konnte. Hierauf wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade solange gekocht, bis kein Stickstoff mehr entwich, und dann der Destillation unterworfen. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols ging fast die ganze Menge unter 712 mm Barometerdruck bei 154—55° über, während etwas Azinbernsteinsäureaether zurückblieb, durch welchen das Rohproduct von Anfang an verunreinigt war. Die erhaltene Flüssigkeit ist Aethylglycolsäureaethylaether $CH_2(OC_2H_5)CO_2C_2H_5$, dessen Siedepunkt nach Schreiner[1]) i. D. unter 760 mm Druck bei 158,4° liegt.

0.2425 g gaben mit CuO verbrannt 0.4835 g CO_2 u. 0.2016 g H_2O; entsprechend 0.1318 g C und 0.0224 g H.

Berechnet auf $C_6H_{12}O_3$ p. C.:		Gefunden p. C.:
C_6 = 72	54.54 C	54.37 C
H_{12} = 12	9.09 H	9.24 H
O_3 = 48	36.37 O	36.39 O
M = 132	100.00	100.00

1) Schreiner: Ann. d. ch. u. Ph. 197, 21.

Diazoessigaether und organische Säuren.[1])

Analog der Einwirkung von Wasser und Alkohol vereinigen sich organische Säuren mit dem Essigsäurerest der Diazoessigsäure unter Entbindung von Stickstoff zu acidilirten Glycolsäuren, indem der Hydroxylwasserstoff der Glycolsäure durch das beliebig complicirte Radical der in Anwendung gebrachten Säure ersetzt wird.

A priori waren übrigens analog der Einwirkung von Wasser auf Diazoessigaether zwei in Bezug auf den Effect sehr verschiedene Möglichkeiten denkbar, nach welchen der zweiwerthige Essigsäurerest $(CHCOOH)''$ sich mit einem Molekül einer organischen Säure verbinden kann. Denkt man sich ein Molekül Wasser in seine Elemente $\overset{1.}{H}O\overset{2.}{H}$ auseinandergelegt, so kann man dasselbe nach zwei Seiten hin als Verbindung von Hydroxyl mit dem Wasserstoffatom 1., oder von Hydroxyl mit dem Wasserstoffatom 2. betrachten. Tritt dieses Molekül an die Stelle der beiden durch den austretenden Stickstoff am Methylkohlenstoffatom der Essigsäure freiwerdenden Affinitäten a, a in $\begin{matrix} H \\ Ca \\ \vert\ a \\ COOH \end{matrix}$, so ist für den Erfolg die obige Betrachtungsweise gleichgiltig, es kann nur Glycolsäure entstehen. Denkt man sich nun z. B. ein Molekül Benzoesäure ebenso wie das Wasser in seine näheren Bestandtheile auseinandergelegt $C_6H_5\overset{1.}{C}OO\overset{2.}{H}$, so kann man sich dasselbe in ganz gleicher Weise entweder als Vereinigung von Hydroxyl mit $\overset{1.}{Benzoyl}$, welches hier dem Wasserstoffatom 1. des Wassermoleküls entspricht, oder als Vereinigung von Benzoxyl mit dem Wasserstoffatom 2. vorstellen. Die Art der Betrachtung

1) Curtius: B. d. d. ch. G. XVII, 955.

ist aber hier in Bezug auf den Eintritt des Benzoesäuremoleküls an Stelle der beiden freien Affinitäten nicht mehr indifferent, indem gemäss der ersten Anschauungsweise an Stelle des einen a Hydroxyl, an Stelle des anderen a Benzoyl, nach der zweiten aber an Stelle des einen a Benzoxyl, an Stelle des anderen a ein Wasserstoffatom tritt.

Nach der ersten Auffassung ist das Resultat Hydroxylbenzoylessigsäure, nach der zweiten Benzoylglycolsäure.

Hydroxybenzoylessigsäure — Benzoylglycolsäure

A priori war der Effect nicht vorauszusehen. Das Experiment hat zu Gunsten der zweiten Betrachtungtweise entschieden. Voraussetzung bleibt, dass die gewöhnliche Anschauung über die Constitution der substituirten Glycolsäuren, mit welcher die erhaltenen Körper identisch sind, in der That die richtige ist.

Die Einwirkung von organischen Säuren auf Diazoessigaether vollzieht sich erst in der Wärme, dann aber mit explosionsartiger Heftigkeit. Es empfiehlt sich daher die Körper bei Gegenwart von etwas Toluol so lange zu kochen, bis kein Stickstoff mehr entbunden wird. Das Product wird in Aether gelöst, mit kohlensaurem Natron sorgfältig neutralisirt, mit Wasser gewaschen und je nach der Natur der erhaltenen Substanz entweder durch Destillation, oder durch Verdunsten der Lösung und Krystallisirenlassen gereinigt. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt bis zu 80 % der Theorie.

Diazoessigaether und Essigsäure. — Eisessig greift in der Kälte Diazoessigaether nicht an. Durch Erhitzen vereinigen sich die Körper äusserst heftig zu **Acetylglycolsäureaether.**

$$CHN_2CO_2 \cdot C_2H_5 + CH_3COOH = CH_2(OCH_3CO)CO_2 \cdot C_2H_5 + N_2$$

Die Verbindung destillirte unter 760 mm Druck zwischen 175 und 177° C. über, während der Siedepunkt unter 760 mm Druck bei 179° angegeben ist[1]). Acetylglycolsäureaethylaether löst sich sehr leicht in verdünnter Kalilauge auf und reagirt nicht auf Pflanzenpapier.

0.2213 g gaben mit CuO verbrannt 0.3982 g CO_2 und 0.1397 g H_2O; entsprechend 0.1086 g C und 0.01551 g H.

Berechnet auf $C_6H_{10}O_4$ p. C.:		gefunden p. C.:
C_6 = 72	49.30 C	49.07 C
H_{10} = 10	6.85 H	7.01 H
O_4 = 64	43.85 O	43.92 O
M = 146	100.00	100.00

Diazoessigaether und Benzoesäure. — 1 Mol. geschmolzene Benzoesäure und 1 Mol. Diazoessigsäureaethylaether wurden mit einander erhitzt, bis Stickstoffentwicklung begann, worauf die flüssige Masse in kurzer Zeit in überaus heftiges Sieden gerieth. Die Reaction wurde schliesslich durch Erwärmen zu Ende geführt und das mit Soda gereinigte Product der Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit ging unter 708 mm Druck bei 277 — 79° nahezu vollständig über. Der Körper ist **Benzoylglycolsäureaethylaether,** welcher nach Andrejew[2]) corrigirt zwischen 286,4 und 288,4° C. siedet. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:

$$CHN_2CO_2C_2H_5 + C_6H_5COOH = CH_2(OC_6H_5CO)CO_2C_2H_5 + N_2$$

0.3218 g gaben mit CuO verbrannt 0.7488 g CO_2 und 0.1698 g H_2O; entsprechend 0.2039 g C. und 0.01887 g H.

Berechnet auf $C_{11}H_{12}O_4$ p. C.:		Gefunden p. C.:
C_{11} = 132	63.46	63.37 C
H_{12} = 12	5.77	5.86 H
O_4 = 64	30.77	30.77 O
M = 208	100.00	100.00

1) Heintz: Ann. d. Ch. u. Ph. 133, 325; Gal: ib. 142, 370.
2) Andrejew: Ann. Ch. u. Ph. 133, 284.

Diazoessigaether und Hippursäure. — Gelegentlich früherer Studien über die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycinsilber[1]) habe ich eine Säure beschrieben, welche in ähnlicher Beziehung zum Glycocoll steht wie die Hippursäure, die Hippurylamidoessigsäure $C_6H_5CONHCH_2CO \cdot NHCH_2COOH$. Wie man aus Benzoylglycocoll durch die Einwirkung von salpetriger Säure oder von Chlor in alkalischer Lösung Benzoylglycolsäure erhält, musste jene Säure mit denselben Agentien behandelt Hippurylglycolsäure geben, das heisst Glycolsäure, in welcher der Hydroxylwasserstoff durch den Hippursäurerest $C_6H_5CONHCH_2CO$ substituirt ist. Die Versuche scheiterten damals, weil die complicirt zusammengesetzte Verbindung vollständig zersetzt wurde. Den Aether der erwarteten Säure erhält man nun leicht durch Einwirkung von Hippursäure auf Diazoessigaether nach der Gleichung:

$$CHN_2CO_2C_2H_5 + C_6H_5CONHCH_2COOH = CH_2(OC_6H_5CONHCH_2CO)CO_2C_2H_5 + N_2$$

Gleiche Moleküle Diazoessigaether und Hippursäure wirken sehr lebhaft durch Erhitzen auf einander ein. Das restirende rothe Oel, durch Soda von überschüssiger Säure befreit, erstarrt über Schwefelsäure in concentrisch gruppirten Krystallbüscheln, welche auf dem Thonteller abgepresst und aus Aether mehrmals umkrystallisirt werden. Der Körper destillirt nicht unzersetzt. Ein Theil des Destillates erstarrte zu einem neutral reagirenden, in farblosen Blättern krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 172° C.; derselbe wurde nicht näher untersucht.

Hippurylglycolsäureaethylaether $C_6H_5CONHCH_2CO \cdot OCH_2CO_2C_2H_5$ krystallisirt aus Weingeist in farblosen, zolllangen, stark lichtbrechenden, vorn zugeschärften Prismen, aus Benzol in kleinen Täfelchen, aus Aether in zarten Nadelbüscheln. Er schmilzt bei 72° unzersetzt. In Benzol, Alkohol

1) Curtius: J. pr. Ch. [2] 26, 175.

und Chloroform ist er sehr leicht löslich, in kaltem Aether dagegen schwer. In kaltem Wasser ist er unlöslich, von heissem wird nur wenig aufgenommen. Durch Kochen damit wird er nicht verändert; die Lösung reagirte nach wie vor neutral. Beim Erwärmen riecht er geraniumartig. Die Analysen bestätigten die erwartete Zusammensetzung vollkommen.

0.3008 g gaben mit CuO verbrannt bei 10° C. und 719 mm 14.2 cbc N; entspr. 0.01608 g N bei 0° C. u. 760 mm.

0.2436 g gaben mit CuO verbrannt 0.5236 g CO_2 u. 0.1251 g H_2O; entspr. 0.1428 g C und 0.0139 g H.

Berechnet auf $C_{13}H_{15}NO_5$ p. C.:		Gefunden p. C.:
C_{13} = 156	58.87 C	58.61 C
H_{15} = 15	5.66 H	5.70 H
N = 14	5.28 N	5.35 N
O_5 = 80	30.19 O	30.34 O
M = 265	100.00	100.00

Diazoessigaether und Halogenwasserstoffsäuren.

Diazoessigaether bildet mit Halogenwasserstoffsäuren in der Kälte unter starker Erwärmung und explosionsartiger Abgabe des Stickstoffs die einfach halogenisirten Fettsäureaether, indem das Wasserstoffatom des Halogenwasserstoffs die eine, das Halogenatom die andere freiwerdende Affinität des Essigsäurerestes sättigt.

Diazoessigaether und Chlorwasserstoff.[1]) Diazoessigaether und concentrirte wässrige Salzsäure verpuffen lebhaft. Es entsteht fast ausschliesslich **Chloressigaether** daneben wenig Glycolsäureaether. Je verdünnter die Säure ist, umsomehr Glycolsäureaether bildet sich.

Diazoessigaether geht quantitativ in Chloressigaether über, wenn man die in 3—4 Vol. absolutem Aether gelöste Diazoverbindung mit Salzsäuregas behandelt, bis die Flüssigkeit voll-

1) Curtius: B. d. d. chem. Gesellschaft XVI, 2230.

ständig entfärbt ist. Man schüttelt mit einigen Tropfen Sodalösung, trocknet und rectificirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers ging nahezu die ganze Flüssigkeitsmenge bei 143° C. über.

0.2175 g gaben mit CuO und Silber verbrannt 0.3108 g C O_2 u. 0.1149 g H_2O; entspr. 0.08479 g C u. 0.01276 g H.

0.2163 g gaben nach Carius 0.2511 g AgCl: entsprechend 0.06212 g Cl.

Berechnet auf $C_4H_7ClO_2$ p. C.:		Gefunden p. C.:
C_4 = 48	39.18 C	38.96 C
H_7 = 7	5.71 H	5,87 H
Cl = 35,5	28.99 Cl	28.71 Cl
O_2 = 32	26.12 O	26.46 O
M = 122,5	100.00	100.00

Der mit 2 Vol. concentrirtestem wässrigem Ammoniak überschichtete Aether erstarrte nach 1½ Tagen zu prachtvollen weissen Krystallprismen, welche aus Wasser umkrystallisirt bei 120° C. schmolzen. **Chloracetamid** schmilzt nach Menschutkin und Jermolajew[1]) bei 119.5° C.

0.3108 g gaben mit CuO und Silber verbrannt bei 24° C. und 716 mm 43.7 cbc N; entsprechend 0.04610 g N bei 0° C. und 760 mm.

Berechnet auf $CH_2ClCONH_2$ p. C.:		Gefunden p. C.:
N = 14	14.97 N	14.84 N

Diazoessigaether und Bromwasserstoff. Man sättigt Diazoessigsäureaethylaether, welcher in 3—4 Vol. Chloroform gelöst ist, bis zur Entfärbung mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure. Der zwischen 140 und 144° C. bei der Rectification übergehende **Monobromessigaether** wurde mit 2 Vol. concentrirtestem wässrigem Ammoniak 48 Stunden stehen gelassen, worauf die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallnadeln erstarrt war. Dieselben

1) Menschutkin u. Jermolojew: Zeitschrift für Chemie 1871, 5.

wurden vorsichtig aus Weingeist umkrystallisirt. Schmelzpunkt 167—68° C. (Nach Kessel[1]) 165° C.)

0.2476 g gaben bei 18° C. und 726 mm 23.3 cbc N; entsprechend 0.02568 g N bei 0° C. und 760 mm.

Berechnet auf $CH_2BrCONH_2$ p. C.:		Gefunden p. C.:
N = 14	10.14 N	10.37 N

Diazoessigaether und Fluorwasserstoff.[2]) — Die Untersuchungen über die Bildung von Fluoressigsäureaether, welchen man durch trockenes Fluorwasserstoffgas aus Diazoessigaether nach Analogie des Vorhergehenden zweifellos erhalten kann, sind noch nicht abgeschlossen. Man erhält sehr verschiedene Resultate, je nachdem man wässrige oder gasförmige Flusssäure anwendet, und mittelst wässriger concentrirter Flusssäure erhält man wieder sehr verschiedene Verbindungen, je nachdem man die Diazoverbindung in die Flusssäure einträgt oder umgekehrt.

Diazoessigaether und wässriger Fluorwasserstoff. Während ziemlich verdünnte Salzsäure und Diazoessigaether neben Glycolsäureaether noch eine beträchtliche Menge Chloressigsäure liefert, kann man auch mittelst der stärksten wässrigen Flusssäure keine Spur eines fluorhaltigen Essigaethers erzeugen. Fluorwasserstoff verhält sich also der Essigsäure gegenüber wie eine sehr schwache Säure.

1) Tropft man wässrige concentrirte Fluorwasserstoffsäure in eine Auflösung von Diazoessigsäureaethylaether in wenig Aether, so entfärbt sich unter explosionsartigem Entweichen des Stickstoffs und unter starker Erwärmung die Flüssigkeit vollkommen. Setzt man zu dieser Lösung unter Kühlung weiter Diazoessigaether, so bemerkt man, dass die Flüssigkeit im Stande ist noch eine bedeutende Menge Diazoverbindung vollständig zu zersetzen. 5 g Diazoessigaether wurden genau

1) Kessel: B. d. d. ch. G. XI, 2115.
2) Curtius: B. d. d. ch. G. XVII, 955.

bis zur Entfärbung mit Flusssäure neutralisirt, worauf noch ungefähr 10 g Diazoessigaether unter Zersetzung und Entfärbung hinzugefügt werden konnten, ehe ein Gleichgewichtszustand eintrat. Das Einwirkungsproduct wurde hierauf der Destillation unterworfen. Schon bei sehr niedriger Temperatur entwichen Ströme fluorhaltigen Gases; zwischen 150 und 160° (rectificirt 155—156°) destillirte eine sehr geringe Menge eines stickstoff- und fluorfreien Aethers, worauf das Quecksilber rasch bis 240° stieg, bei welcher Temperatur bis gegen 250° die ganze Flüssigkeitsmenge überging.

Dieser Körper, welcher bei 710 mm zwischen 243 und 245° C. unzersetzt siedet, hat die Zusammensetzung des **Diglycolsäureaethylaethers** $O\begin{<}{CH_2CO_2C_2H_5}{CH_2CO_2C_2H_5}$ Er ist farblos, chlor-, fluor- und stickstofffrei, beträchtlich schwerer als Wasser, von welchem er in der Kälte kaum aufgenommen wird, leicht löslich in Alkohol und Aether, besitzt einen etwas gewürzhaften Geruch und wird durch Alkalien leicht verseift.

1) 0.2286 g gaben mit CuO verbrannt 0.4231 g CO_2 und 0.1542 g H_2O; entspr. 0.1151 g C und 0.01713 g H.

2) 0.2444 g gaben mit CuO verbrannt 0.4500 g CO_2 und 0.1571 gr H_2O; entspr. 0.1228 g C und 0.01746 g H.

3) 0.2308 g gaben mit CuO verbrannt 0.1484 g H_2O; entspr. 0.01649 g H.

Berechnet auf $C_8H_{12}O_5$ p. C.:			Gefunden p. C.:		
C_8 = 96	50.49 C	1) 50.48 C	2) 50.61 C	3)	—
H_{12} = 12	7.34 H	7.57 H	7.14 H		7.17 H
O_5 = 60	42.17 O	41.95 O	42.25 O		—
M = 168	100.00	100.00	100.00		—

Diglycolsäureaethylaether siedet nach Heintz[1]) bei 240° C. unter einiger Zersetzung. Der von mir erhaltene Aether gab

1) Heintz: Ann. d. Ch. u. Ph. 144, 95 u. 147, 200.

weder vor noch nach dem Destilliren mit alkoholischem Ammoniak eine Rothfärbung, welche Eigenschaft nach Heintz für den Diglycolsäureaether charakteristisch sein soll.

2) Tropft man dagegen Diazoessigaether in verdünnte wässrige Flusssäure ein, so erscheint die Einwirkung viel schneller als in dem eben beschriebenen, umgekehrten Falle beendet. Das Product liefert mit Aether extrahirt bei der Destillation keine Spur des bei 243—45° C. siedenden Oeles, sondern lediglich den bei 154—56° siedenden Aether, welcher durch Eintragen der Säure in die Diazoverbindung nur in Spuren entsteht. Dieser Körper ist nach der Analyse **Glycolsäureaethylaether.** welcher i. D. unter 760 mm Druck bei 160° C. siedet.[1]) Er enthielt noch Spuren von Chlor, welche aus der verunreinigten Flusssäure herstammen.

0.3107 g gaben mit CuO verbrannt 0.5222 g CO_2 und 0.2092 g H_2O; ensprechend 0.1424 g C und 0.02325 g H.

berechnet auf $C_4H_8O_3$ p. C.:		gefunden p. C.:
C_4 = 48	46.15 C	45.82 C
H_8 = 8	7.70 H	7.48 H
O_3 = 48	46.15 O	46.70 O
M = 104	100.00	100.00

Diazoessigaether und gasförmiger Fluorwasserstoff.

Als das in einer mit aufrechtgestelltem, langem Kühler von Platin durch Erhitzen von Kaliumbifluorat bereitete trockene Gas in Diazoessigaether, welcher mit wenig Aether verdünnt war, eingeleitet wurde, entfärbte sich die Lösung nach einiger Zeit unter heftigem Aufschäumen von Stickstoff vollkommen. Der Fluorwasserstoff wurde fast vollständig absorbirt. Die Flüssigkeit enthielt jetzt weder den bei 154—156° C., noch den zwischen 243 und 45° C. siedenden Aether, sondern ging vollständig zwischen 100 und 120° als stechend riechender, leicht beweglicher Körper über, welcher reichlich Fluor enthielt.

1) Schreiner: Ann. Ch. u. Ph. 197, 5.

Obwohl ich diese interessante Verbindung nicht näher habe untersuchen können, glaube ich mit Sicherheit behaupten zu dürfen, dass dieselbe der gesuchte **Fluoressigaether** ist. Bei einem Versuch denselben zu verseifen ging leider die ganze Menge verloren.

Die Reaction zwischen Fluorwasserstoff und Diazoessigaether verläuft also je nachdem das Gas in trockenem Zustande auf die Verbindung einwirkt, oder viel oder wenig Wasser dabei zugegen ist, sehr verschieden.

I. $2CHN_2CO_2C_2H_5 + H_2O + FlH = O(CH_2CO_2C_2H_5)_2 + 2N_2 + FlH.$
Diglycolsäureaether

II. $CHN_2CO_2C_2H_5 + H_2O + FlH = CH_2(OH)CO_2C_2H_5 + N_2 + FlH.$
Glycolsäureaether

III. $CHN_2CO_2C_2H_5 + FlH = CH_2FlCO_2C_2H_5 + N_2$
Fluoressigaether

Diazoessigaether und Halogene.

Die Halogene Chlor, Brom und Jod vereinigen sich äusserst lebhaft unter Stickstoffaustritt mit Diazoessigaether, indem an Stelle von 2 Atomen Stickstoff 2 Atome des Halogens treten. Die Reactionen verlaufen sehr glatt. Genauer untersucht wurde die Einwirkung von Jod auf die Diazoverbindungen. Schon oben wurde ausgeführt, dass man den Stickstoffgehalt dieser Verbindungen durch Jod titrimetrisch ermitteln kann.

$$\underset{\text{Diazoessigaether}}{CHN_2CO_2R} + J_2 = \underset{\text{Dijodessigaether}}{CHJ_2CO_2 \cdot R} + N_2$$

$$\begin{array}{l} CN_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2R \end{array} + J_2 = \begin{array}{l} CJ_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2R \end{array} + N_2$$

Diazosuccinaminsäureaether — unsymm. Dijodsuccinaminsäureaether.

Diazoessigaether, Diazoacetamid und Jod [1]**.** Durch Eintragen von Jod in eine aetherische Lösung von Diazoessigaether erhält man **Dijodessigsäureaethylaether** $CHJ_2CO_2C_2H_5$.

1) Curtius: B. d. d. ch. G. XVIII, 1285.

Das Product wird mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und in aetherischer Lösung über Bariumoxyd getrocknet. Nach dem Verdunsten der Aethers bleibt eine hellgelbe, sehr schwere Flüssigkeit zurück, welche sich beim Destilliren unter Ausstossen von dichten Joddämpfen zersetzt. Dijodessigsäureaethylaether[1]) ist mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig, reagirt neutral und färbt sich an der Luft rasch roth. Ueberschichtet man das Oel mit zwei Vol. concentrirtem wässrigem Ammoniak, so erstarrt dasselbe bereits nach 24 Stunden zu einer harten, krystallinischen Masse. Krystallisirt man diese aus kochendem Wasser unter Zugabe von etwas Thierkohle um, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche bei sehr langsamer Abkühlung das **Dijodacetamid** in glänzenden Prismen ausscheidet, welche eine Länge von einem Centimeter erreichen. Dieselben sind weiss mit einem Stich in's Grüne, verändern aber beim Aufbewahren am Licht ihre Farbe nicht weiter.

0.0686 g gaben 0.1034 g AgJ; entsprechend 0.05588 g J.

0.3474 g gaben mit chromsaurem Blei und Silber verbrannt bei 10° C. und 721 mm 13.9 cbc N; entsprechend 0.01578 g N bei 0° C. und 760 mm.

Berechnet auf $C_2H_3NOJ_2$ p. C.:		Gefunden p. C.:
$J_2 = 254$	81.66 J	84.45 J
N = 14	4 50 N	4.54 N

Durch rasches Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man Dijodacetamid als grünlich gefärbtes, sandiges Pulver. Aus einer Jodtinctur scheidet sich der Körper in längeren Nadeln aus. Dieselben erscheinen unter dem Mikroskop als scharfbegrenzte schmale Leisten, welche senkrecht zu ihrer Länge spaltbar sind, aber an den schmalen Enden auch häufig schiefwinklige natürliche Begrenzungslinien zeigen. Zwischen gekreuzten Nicols erweisen sie sich als lebhaft anisotrop und

1) von Perkin und Duppa Ann. d. Ch. u. Ph. 117, 311 zuerst aus Dibromessigaether und Jodkalium dargestellt.

zwar sind sie optisch einaxig. Die meisten Stücke löschen parallel, resp. senkrecht zu der Länge der Kanten aus. Hie und da finden sich aber auch Auslöschungschiefen, welche meistens sehr gering sind. Die Krystalle gehören also wahrscheinlich, wie das Diazoacetamid, dem monosymmetrischen System an.

Dijodacetamid wird im Schmelzröhrchen erhitzt bei 170° gelb, zwischen 185 und 190° sublimirt ein Theil, wie es scheint, unzersetzt mit gelber Farbe. Bei 198° wird der Körper unter Dunkelfärbung weich und schmilzt zwischen 201 und 202° unter völliger Zersetzung, dichte Joddämpfe ausstossend. Dijodacetamid zeichnet sich neben seiner Schwerlöslichkeit durch grosse Beständigkeit aus. Durch Kochen mit Salzsäure wird es nicht wahrnehmbar angegriffen. Von heisser concentrirter Kalilauge wird es nur schwierig unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Es besitzt keine basischen Eigenschaften; ein Platinsalz, welches durch Eindunsten einer Lösung von Dijodacetamid in concentrirter Salzsäure mit überschüssigem Platinchlorid erhalten wurde, schied beim Umkrystallisiren wieder unverändertes Dijodacetamid aus.

Durch anhaltendes Kochen von Dijodacetamid mit Wasser werden geringe Mengen eines in feinen, büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirenden, in Wasser leicht löslichen Körpers erhalten, welcher bei 160° gelb wird und bei 168° unter Rothfärbung schmilzt. Derselbe ist in Alkalien schwer löslich und entwickelt mit concentrirter Kalilauge erst in der Wärme Ammoniak, zeigt also ebenfalls das Verhalten eines Amids. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zersetzte sich der nicht näher untersuchte Körper unter Ausstossen von Joddämpfen.

Aus der Mutterlauge des bei der Behandlung von Dijodessigaether mit wässrigem Ammoniak erhaltenen Dijodacetamids krystallisirt beim Eindampfen in grossen Tafeln ein Körper, welcher sich wie das Ammonsalz einer Säure verhält und augenscheinlich dijodessigsaures Ammonium ist. Er ist in Wasser leicht löslich und entwickelt schon mit kalter Kalilauge

übergossen Ammoniak. Bei 135° färben sich die Krystalle gelb und schmelzen, ohne Joddämpfe auszustossen, unter Rothfärbung bei 146—147° C.

Dijodacetamid kann auch direct durch Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von Diazoacetamid dargestellt werden. Ein Ueberschuss von Jod wirkt auf die Amidogruppe in keiner Weise ein. Die Verbindung krystallisirt aus der Lösung sofort rein aus.

0.2402 g gaben nach Carius 0.3616 g AgJ; entsprechend 0.1951 g J.

0.2143 g gaben mit Bleichromat, CuO und Silber verbrannt 9.2 cbc N bei 15° C. und 710 mm; entsprechend 0.01006 g N bei 0° C. und 760 mm.

Berechnet auf $C_2H_3NOJ_2$ p. C.:		Gefunden p. C.:
$J_2 = 254$	81.66 J	81.34 J
$N = 14$	4.50 N	4.69 N

Das Präparat wurde mit dem aus Diazoessigaether erhaltenen sorgfältigst verglichen und erwies sich damit in jeder Beziehung identisch. Zum Umkrystallisiren des sonst überaus schwerlöslichen Dijodacetamids kann man zweckmässig eine verdünnte Jodtinctur verwenden. Den Krystallen anhaftendes Jod wird durch gelindes Erwärmen leicht beseitigt.

Diazosuccinaminsäureaethylaether und Jod. — Durch Vereinigung beider Körper entsteht unter Stickstoffentwicklung Dijodsuccinaminsäureaether[1]). Da Diazobernsteinsäure unzweifelhaft die beiden Stickstoffatome mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden enthält, weil sie aus Asparaginsäure entsteht und bei der Reduction (siehe später) wieder Ammoniak und Asparaginsäure bildet, so liegt hier ein Derivat der unsymmetrischen Dijodbernsteinsäure vor. Ich habe bis heute diesen interessanten Körper noch nicht

1) Koch: Tanúlmányok zsírsorozatbeli Diazovegyületekről, kolozsvártt 1885.

direct mit dem entsprechenden, noch unbekannten symmetrischen Derivat der Bernsteinsäure vergleichen können.

Zur Darstellung trägt man so lange Jod in eine aetherische (nicht alkoholische) Lösung von Diazosuccinaminsäureaether ein, bis unter Entfärbung der Flüssigkeit kein Stickstoff mehr entwickelt wird. Der in Aether schwer lösliche Körper scheidet sich sofort aus und wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten.

Dijodsuccinaminsäureaethylaether $\begin{matrix} CJ_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ bildet lange, fast weisse, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, welche bei 110° sich dunkelorange färben, bei 128° erweichen und bei 134° gänzlich geschmolzen sind. Erst durch Erhitzen auf 150° entweichen Joddämpfe. Der Körper besitzt die merkwürdige Eigenschaft beim Aufbewahren im Dunkeln sehr rasch braun zu werden und sich am Lichte nach kurzer Zeit wieder vollständig zu entfärben.

Ich hoffe aus diesem Körper mittelst Silberoxyd die interessante Ketonsäure $\begin{matrix} CO\,COOH \\ | \\ CH_2\,COOH \end{matrix}$ darstellen zu können.

1) 0.1933 g gaben mit Bleichromat, CuO und Silber verbrannt 0.1267 g CO_2 und 0.0402 g H_2O; entspr. 0.03455 g C und 0.004466 g H.

2) 0.1383 g gaben ebenso verbrannt 0.0265 g H_2O; entspr. 0.002944 g H.

1) 0.210 g gaben ebenso verbrannt bei 21° C. und 715 mm 7.2 cbc N; entspr. 0.007690 g N bei 0° C. u. 760 mm.

1) 0.1312 g gaben nach Carius 0.1552 g AgJ; entsprechend 0.08387 g J.

berechnet auf $C_6H_9NO_3J_2$ p. C.:		gefunden p. C.:	
$C_6 = 72$	18.13 C	1) 17.88 C	—
$H_9 = 9$	2.26 H	2.27 H	2) 2.12 H
$N = 14$	3.52 N	3.66 N	—
$O_3 = 48$	12.11 O	12.32 O	—
$J_2 = 254$	63.98 J	63.87 J	—
$M = 397$	100.00	100.00	—

Unsymm. Dibromsuccinaminsäureaethyl- und Methylaether, auf analoge Weise, wie die Jodverbindung dargestellt, sind gelbliche Oele, welche bei — 10° noch nicht fest werden.

Diazoessigaether und Aldehyde[1]).

Aldehyde und Diazoessigaether wirken unter Bildung von Ketonsäureaethern aufeinander ein nach dem allgemeinen Schema:

$$CHN_2CO_2 \cdot x + R \cdot H = CH_2RCO_2 \cdot x + N_2.$$

Einer leichten und ergiebigen Darstellung von Ketonsäuren auf diesem Wege treten aber zwei Umstände hinderlich entgegen, indem einmal nur diejenigen Aldehyde, deren Siedepunct nicht zu weit von dem des Diazoessigaethers entfernt liegt, leicht mit letzterem in Reaction treten, dann aber, indem meistens, und zwar in erster Linie, sobald die Einwirkung sich bei höherer Temperatur vollzieht, zwei Moleküle des entstandenen Ketonsäureaethers sich mit einem weiteren Molekül Aldehyd unter Abspaltung eines Moleküls Wassers zu complicirteren Körpern vereinigen, welche sich sehr häufig nur schwierig isoliren lassen.

Bittermandelöl und Diazoessigaether. — Kocht man die Körper bei Gegenwart eines indifferenten Mediums (Toluol[2]) eignet sich am besten hiezu), so entsteht **Benzoylessigaether**; erhitzt man dieselben aber unmittelbar zusammen, so geht die

1) Buchner und Curtius: B. d. d. ch. G. XVIII, 2371.
2) Nur annähernd indifferent (siehe später.)

Reaction in dem genannten Sinne weiter und es bildet sich **Benzal-di-Benzoylessigaether.**

$$\text{I. } C_6H_5COH + CHN_2COOH = \underset{\text{Benzoylessigsäure.}}{C_6H_5CO \cdot CH_2COOH} + N_2$$

$$\text{II. } 2\,C_6H_5CO \cdot CH_2COOH + C_6H_5COH = \begin{matrix} \qquad\qquad COOH \\ \qquad\qquad | \\ C_6H_5CO \cdot CH \\ C_6H_5CO \cdot CH \\ \qquad\qquad COOH \end{matrix} \Big\rangle CHC_6H_5 + H_2O$$

Benzal-di-Benzoylessigsäure

Darstellung von Benzoylessigaether aus Benzaldehyd und Diazoessigaether.

Gleiche Moleküle Benzaldehyd und Diazoessigaether werden mit demselben Volumen Toluol vermischt so lange am Rückflusskühler gekocht, bis kein Stickstoff mehr entweicht.

Unangegriffenes Bittermandelöl wird zunächst durch Schütteln der aetherischen Lösung mit Alkalisulfit entfernt. Das Product besteht nun wesentlich aus Benzoylessigaether; es zeigt die Eisenchloridreaction sehr intensiv; daneben findet sich etwas Azinbernsteinsäureaether [1]) und eine geringe Spur eines Aethers, welcher der Gegenwart von Toluol seine Entstehung verdankt. Zur weiteren Reinigung verfährt man nach Perkin's Vorschrift,[2]) indem man das Product mit eiskalter Natronlauge und etwas Thierkohle schüttelt und dem angesäuerten Filtrat mittelst Aether Benzoylessigaether und Benzoylessigsäure entzieht. Letztere entsteht, selbst wenn die Operationen bei 0° C. vorgenommen werden, in reichlicher Menge und wird durch Trocknen der aetherischen Lösung über Kaliumcarbonat entfernt. Man verliert durch diese Reinigungsmethode mindestens Dreiviertel der Substanz. Es war dies aber der einzige Weg, um zu einem vollkommen reinen Product zu gelangen.

1) Siehe später.

2) Perkin: B. d. d. ch. G. XVI, 2128.

1) 0.2388 g gaben mit CuO verbrannt 0.6026 g CO_2 und 0.1330 g H_2O; entspr. 0.1644 g C und 0.01478 g H.
2) 0.1101 g gaben mit CuO verbrannt 0.2772 g CO_2 und 0.0626 g H_2O; entsp. 0.0756 g C und 0.06955 g H.

berechnet auf $C_6H_5CO \cdot CH_2CO_2C_2H_5$ p. C.:		gefunden p. C.:	
$C_{11} = 132$	68.75 C	1) 68.82 C	2) 68.66 C
$H_{12} = 12$	6.25 H	6.20 H	6.35 H
$O_3 = 48$	25.00 O	24.98 O	24.99 O
M = 192	100.00	100.00	100.00

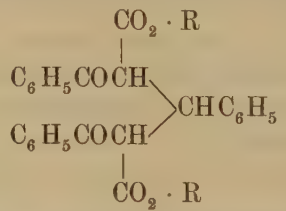
Der gefundenen Zusammensetzung entspricht das Verhalten des Körpers vollkommen. Auf Zusatz von Eisenchlorid entsteht in alkoholischer Lösung eine tief violette Färbung. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird unter Kohlensäureabspaltung Acetophenon gebildet. Setzt man Natriumalkoholat zu der aetherischen Lösung, so fällt ein weisses, krystallinisches Salz nieder, indem ein Wasserstoffatom des Benzoylessigaethers durch Natrium vertreten wird.

0.2215 g aus dem ungereinigten Product gefälltes Salz gaben 0.069 g Na_2SO_4; entsprechend 0.02236 g Na.

Berechnet auf $C_6H_5CO \cdot CHNaCO_2C_2H_5$ p. C.:		Gefunden p. C.:
Na = 23	10.75 Na	10.10 Na

Löst man das Natriumsalz in Eiswasser auf und extrahirt die Lösung nach dem Ansäuern mit Aether, so findet man, dass der Benzoylessigaether grösstenteils verseift worden ist.

Benzal-di-Benzoylessigaether.



Darstellung. Zu drei Molekülen nahezu siedenden Benzaldehyds lässt man langsam zwei Moleküle Diazoessigaether

zufliessen und überlässt das Product nach Beendigung der Gasentwicklung bei 160° noch einige Zeit sich selbst. Der röthlich gefärbte dickflüssige Inhalt des Kölbchens erstarrt in einer Kältemischung nach einigen Tagen zu einem dichten Brei von Krystallen. Letztere werden auf einer porösen Platte gut abgepresst und zwei bis dreimal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Die auf diesem Wege aus dem Aethyl- und Methylaether der Diazoessigsäure erhaltenen Körper besitzen hervorragendes Krystallisationsvermögen. Sie repräsentiren die Aether einer zweibasischen Säure. Die Analysen führten zu der Zusammensetzung $C_{25}H_{18}O_6 \cdot R_2$, woraus gefolgert werden konnte, dass sich zwei Moleküle Benzoylessigaether unter Austritt von Wasser mit einem Molekül Bittermandelöl nach der oben gegebenen Gleichung vereinigt haben. Dieser Schluss findet in der Thatsache seine Bestätigung, dass in diesen Verbindungen zwei Wasserstoffatome durch Natrium vertreten werden können, und dass die Körper beim Kochen mit verdünnten Säuren partiell Benzaldehyd abspalten.

Der Benzalbenzoylessigaether Perkins'[1]) $C_6H_5CO \cdot C \begin{cases} CHC_6H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{cases}$

welcher dadurch characterisirt ist, dass er kein durch Natrium vertretbares Wasserstoffatom mehr enthält, bildet sich nicht bei obiger Reaction. Das gewonnene krystallinische Product war stets einheitlicher Natur. Benzal-Benzoylessigaether und Benzal-di-Benzoylessigaether sind ausserdem dadurch sehr characteristisch unterschieden, dass ersterer sich in englischer Schwefelsäure mit rein goldgelber Farbe auflöst, eine Farbe, welche durch Erwärmen wieder verschwindet, während Benzal-di-Benzoylessigaether bei gleicher Behandlung eine rosenrothe Färbung zeigt, welche durch Erhitzen dunkelbraun wird.

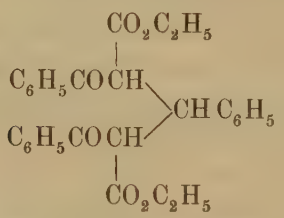
Benzal-di-Benzoylessigaether ist ein sehr beständiger Körper. Er wird durch mehrstündiges Erhitzen auf 200° nicht verändert

1) Perkin: Journ. Chem. Soc. Vol. XLVII, 240.

und von wässrigem Alkali durch Kochen kaum angegriffen. Eisenchlorid bewirkt in alkoholischer Lösung keine Farbenveränderung. Merkwürdigerweise scheinen die Verbindungen weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin zu reagiren; man kann dieselben aus siedendem Phenylhydrazin umverändert umkrystallisiren. Ueberhaupt lassen sich gut characterisirte Umsetzungsproducte des Benzal-di-Benzoylessigaethers nur schwierig darstellen.

Das Natriumsalz des Aethyl- und Methylaethers liefert durch Lösen in Eiswasser, Ansäuern und Extrahiren mit Aether dieselbe Säure, welche in Aether und Alkohol leicht löslich ist und aus letzterem in langen, schmalen, anisotropen Prismen krystallisirt, welche bei 130° schmelzen. Ihr Bariumsalz krystallisirt in zarten, farblosen Nadeln. Die Zusammensetzung des krystallinischen, schwerlöslichen Silbersalzes liess keinen Zweifel darüber, dass in einem Molekül der Säure zwei Wasserstoffatome durch einwerthige Metalle ersetzt werden können. Der Körper, dessen Analyse nicht genau die Zusammensetzung der Benzol-di-Benzoylessigsäure ergab, verbreitet wie Benzal-di-Benzoylessigaether beim Verbrennen Hyacinthengeruch.

Benzal-di-Benzoylessigsäureaethylaether



scheidet sich aus aetherischer oder alkoholischer Lösung in schön ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen aus, welche bei 103° schmelzen. In Wasser ist er unlöslich; schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Von Aether werden grosse Mengen mit Leichtigkeit aufgenommen.

1) 0.0836 g gaben durch anhaltendes Glühen im Sauerstoffstrom 0.2265 g CO_2 und 0.0480 g H_2O; entsprechend 0.06177 g C und 0.005332 g H.

2) 0.2123 g gaben ebenso behandelt 0.5327 g CO_2 und 0.1202 g H_2O; entsprechend 0.1453 g C und 0.01336 g H.

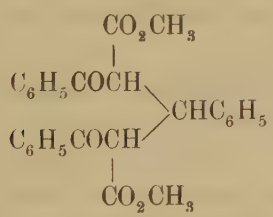
Berechnet auf $C_{29}H_{28}O_6$ p. C.:		Gefunden p. C.:	
C_{29} = 348	73.72 C	1) 73.89 C	2) 73.94 C
H_{28} = 28	5.93 H	6.38 H	6.30 H
O_6 = 96	20.35 O	19.73 O	19.76 O
M = 472	100.00	100.00	100.00

Natrium-Benzal-di-Benzoylessigsäureaethylaether scheidet sich auf Zusatz von Natriumalkoholat zu der alkoholischen Lösung des Aethylaethers in farblosen, nadelförmigen Krystallen aus.

1) 0.2961 g gaben 0.0782 g SO_4Na_2; entspr. 0.002533 g Na.
2) 0.3307 g gaben 0.0864 g SO_4Na_2; entspr. 0.002799 g Na.

Berechnet auf $C_{29}H_{26}O_6Na_2$ p. C.:		Gefunden p. C.:	
Na = 23	8.93 Na	1) 8.68 Na	2) 8.46 Na.

Benzal-di-Benzoylessigsäuremethyaether



krystallisirt in durchsichtigen, anisotropen Prismen, welche bei 113° schmelzen. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Aethylaethers sehr ähnlich.

1) 0.1572 g gaben im Sauerstoffstrom lange geglüht 0.4172 g CO_2 und 0.0882 g H_2O; entspr. 0.1139 g C und 0.0098 g H.

2) 0.3028 g gaben ebenso behandelt 0.8052 g CO_2 und 0.1607 g H_2O; entspr. 0.2196 g C und 0.01784 g H.

3) 0.1968 g gaben ebenso behandelt 0.5229 g CO_2 und 0.1072 g H_2O; entpr. 0.1426 g C und 0.01191 g H.

Berechnet auf $C_{27}H_{24}O_6$ p. C.:		Gefunden p. C.:		
C_{27} = 324	72.97 C	1) 72.39 C	2) 72.52 C	3) 72.46 C
H_{24} = 24	5.40 H	6.23 H	5.88 H	6.04 H
O_6 = 96	21.63 O	31.38 O	21.60 O	21.50 O
M = 444	100.00	100.00	100.00	100.00

Natrium-Benzal-di-Bencoylessigsäuremethylaether, wie das Natriumsalz des Aethylaethers dargestellt, lässt sich aus heissem Alkohol in zarten, weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln umkrystallisiren.

A. Hantzsch[1]) und F. Engelmann[2]) haben in neuerer Zeit Körper beschrieben, welche ihrer Entstehung nach als Benzylidendiacetessigaether und Aethylidendibenzoylessigaether aufzufassen und wahrscheinlich dem Benzal-di-Benzoylessigaether analog constituirt sind.

Paraldehyd und Diazoessigaether liefern durch Kochen nur Spuren von Acetessigaether. Die Körper wirken nur schwierig auf einander ein. Das Condensationsproduct wurde noch nicht näher untersucht.

Die nitriten Benzaldehyde, *Zimmtaldehyd* und namentlich *Salicylaldechyd* treten ebenfalls durch Erhitzen mit Diazoessigaether in Reaction. Kocht man O-Nitrobenzaldehyd mit Diazoessigaether bei Gegenwart von Toluol, so erhält man ein Product, welches die Eisenchloridreaction der Ketonsäureaether

1) Hantzsch: B. d. d. ch. G. XVIII, 2579.
2) Engelmann: Ann. Ch. Ph. 231, 37.

zeigt. Dasselbe konnte aber bis jetzt nicht in reinem Zustande isolirt werden. Durch directes Erhitzen der genannten Aldehyde mit Diazoessigaether scheinen nur complicirtere Condensationsproducte zu entstehen. Dieselben können nur schwierig zum Krystallisiren gebracht werden. Erhitzt man einige Tropfen Diazoessigaether mit der gleichen Menge m- oder p-Nitrobenzaldehyd im Reagensrohr, so tritt jedesmal eine äusserst heftige Detonation ein.

Ketone, z. B. *Acetophenon*, wirken auf Diazoessigaether ebenfalls nur schwierig ein.

Diazoessigaether und aromatische Kohlenwasserstoffe.[1])

Diazoessigaether und aromatische Kohlenwasserstoffe wirken bei höherer Temperatur in der Weise auf einander ein, dass sich von beiden Körpern je ein Molekül unter gleichzeitiger Abspaltung des Stickstoffes aus der Diazoverbindung mit einander verbinden.

Z. B. $C_6H_6 + CHN_2CO_2 \cdot R = C_7H_7CO_2 \cdot R + N_2$.

Man muss den Kohlenwasserstoff in grossem Ueberschuss anwenden, um eine leidliche Ausbeute an der neuen Verbindung zu erzielen. Bei der 10fachen Menge des ersteren beträgt dieselbe bis zu 25% der Theorie. Die übrige Menge der Diazoverbindung wird in Azinbernsteinsäureaether übergeführt. Dass man aus einer kleinen Menge Diazoessigaether durch Kochen mit einem unverhältnissmässig grossen Ueberschuss von Xylol den Stickstoff nahezu quantitativ als Gas abscheiden kann, geht schon aus der pag. 51 mitgetheilten Tabelle über die Bestimmung des Diazostickstoffs auf nassem Wege hervor.

Tuluol und Diazoessigaether. — 50 g Diazoessigsäureaethylaether und 500 g Toluol werden unter um etwa 200 mm Quecksilber erhöhtem Druck gekocht, bis kein Stickstoff mehr

1) Buchner und Curtius: B. d. d. ch. G. XVIII, 2377.

entweicht. Die Operation ist nach 50—60 Stunden erst vollständig beendet. Ueberschüssiges Toluol wird abdestillirt und mit Wasserdämpfen ein stark riechendes Oel übergetrieben, während aller Azinbernsteinsäureaether zurückbleibt. Das Destillat wird am besten unter starkverminderten Druck fractionirt, da die Verbindung durch anhaltendes Kochen sich leicht zu hochsiedenden Verbindungen unbekannter Zusammensetzung polymerisirt. Der stickstofffreie Körper verbrannte nur durch anhaltendes Glühen im Sauerstoffstrome vollkommen.

0.2025 g gaben mit CuO verbrannt 0.5508 g CO_2 und 0.1416 g H_2O; entsprechend 0.1502 g C und 0.01573 g H.

0.2283 g gaben mit CuO verbrannt 0.6187 g CO_2 und 0.1598 g H_2O; entsprechend 0.1688 g C und 0.01775 g H.

Berechnet auf $C_{11}H_{14}O_2$ p. C.:			Gefunden p. C.:	
C_{11} = 132	74.16 C	1) 74.18 C	2) 73.91 C
H_{14} = 14	7.86 H	7.77 H	7.78 H
O_2 = 32	17.98 O	18.05 O	18.31 O
M = 178	100.00	100.00	100.00

Dampfdichte (nach V. Meyer im Diphenylamindampf.)

1) 0.0607 g gaben bei 19° C. und 724 mm 9.9 cbc Gas.
2) 0.0502 g gaben bei 20° C. und 724 mm 7.0 cbc Gas.

berechnet auf $C_{11}H_{14}O_2$:	gefunden als Mittel beider Versuche:
D = 6.167	D = 5.915

Der Körper ist also durch Vereinigung eines Moleküls Diazoessigaether mit einem Molekül Toluol unter Verlust des Stickstoffs nach der Gleichung:

$$C_7H_8 + CHN_2CO_2C_2H_5 = C_8H_9CO_2C_2H_5 + N_2$$

entstanden.

Der Aether reagirt neutral; er siedet unter 725.5 mm Druck zwischen 238 und 239° C. Durch Kochen mit Alkalien wird

er unter Abspaltung von Alkohol ziemlich schwierig verseift, und eine ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtige Säure gewonnen, welche bei 720 mm zwischen 268 und 75° überdestillirt. Dieselbe bildet ein farbloses dickes Oel, welches in einer Kältemischung nicht krystallinisch wird, besitzt einen starken, eigenthümlichen Geruch und ist in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser schwer löslich. Ihr Silbersalz bildet einen weissen, schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag. Die freie Säure hat grosse Neigung schon beim Stehen an der Luft zu verharzen.

Benzol und Diazoessigsäuremethylaether geben im Rohr auf 160° erhitzt die entsprechende Verbindung von der Zusammensetzung $C_7H_7CO_2CH_3$. Dieselbe siedet unter 710 mm Druck bei 210 – 11° C. und besitzt bei 17° C. das specifische Gewicht 1.0685. Die zugehörige Säure ist ebenfalls flüssig und flüchtig und erinnert in ihrem Geruch an Benzoesäure und Phenylessigsäure.

O-Xylol und Diazoessigsäureaethylaether liefern durch Kochen den Aether $C_8H_{10}CO_2C_2H_5$, welcher unter 725 mm Druck zwischen 254 und 257° C. siedet.

Man musste erwarten, dass, wenn Benzol sich mit dem Essigsäurerest $(CHCOOH)''$ unter Bildung eines Körpers von der empirischen und molekularen Zusammensetzung $C_7H_7CO_2R$ vereinigt, dieser Körper Phenylessigsäureaether ist. Durch die Einwirkung von Toluol auf Diazoessigaether konnte dementsprechend entweder ein Aether der Toluylessigsäuren oder der Hydrozimmtsäure gebildet werden. Die erhaltenen Aether, deren Molekulargrösse und empirische Zusammensetzung mit den genannten Verbindungen in der That zusammenfällt, sind aber nicht mit diesen identisch, sondern isomer. Der ihnen zu Grunde liegende Benzolkern ist in einer bis jetzt noch gänzlich unbekannten Weise verändert worden, kann aber durch bestimmte Agentien wieder in die bekannte, beständige Form zurückgeführt werden. Es ist dieses eine Thatsache, welche mit den geläufigen Anschauungen über die Constitution des Benzols nicht vereinbart

werden kann. Die überaus schwierige und zeitraubende Untersuchung dieser merkwürdigen Verbindungen, welche unter Anwendung aller bekannten Reactionsmittel kaum irgend welche gut characterisirten Umsetzungsproducte liefern, hat noch bei Weitem nicht dem Ende entgegengeführt werden können. Die bis jetzt erhaltenen Resultate berechtigen nicht dazu mehr als Vermuthungen über ihre Constitution aufzustellen. Soviel ist mit Sicherheit festgestellt, dass die den Aethern zu Grunde liegenden Säuren Monocarbonsäuren eines eigenthümlichen Kohlenwasserstoffes sind, welcher um ein Methylen reicher ist, als der zur Synthese angewandte Kohlenwasserstoff, dessen Eigenschaften aber total verschieden sind von denjenigen eines vom Benzol sich ableitenden Kohlenwasserstoffes. Derselbe lagert sich aber wieder in den normalen, dem Benzol entstammenden Kohlenwasserstoff um, wenn man die Dämpfe jener Verbindungen durch ein schwach glühendes Rohr leitet.

So ist z. B. die Säure des aus Toluol und Diazoessigaether entstehenden Aethers in ihrem physicalischen und chemischen Verhalten ausserordentlich verschieden von den Toluylessigsäuren oder der Hydrozimmtsäure, mit welchen sie die empirische Zusammensetzung und die Molekulargrösse gemeinsam hat. Sie ist flüssig, färbt sich durch den Sauerstoff der Luft rasch gelb, polymetrisirt sich leicht zu hoch siedenden Verbindungen, verharzt allmählich durch Kochen mit Wasser, desgleichen durch Einwirkung von Salzsäuregas oder Bromdämpfen, löst sich in englischer Schwefelsäure mit tiefblutrother Farbe auf und wird schon durch die gelindesten Oxydationsmittel auf das heftigste angegriffen, indem sie grösstentheils sofort zu Kohlensäure verbrannt wird. Destillirt man den Körper aber, und zwar am zweckmässigsten in der Form seines Aethers, durch ein glühendes Rohr, so erhält man unter Kohlensäureabspaltung glatt p-Xylol, welches durch Ueberführung in den Methylaether der Terepthalsäure identificirt wurde.

Fast noch eclatanter gestalten sich die Unterschiede, welche zwischen dem aus Benzol erhaltenen Aether $C_7H_7CO_2CH_3$ und dem

Phenylessigsäuremethylaether $C_6H_5CH_2CO_2CH_3$ in chemischer Beziehung durch directen Vergleich der beiden Körper in einer Anzahl von Reactionen nachgewiesen werden konnten. Physikalisch sind die beiden Aether — die Säure der ersteren Verbindung ist, wie oben schon erwähnt wurde, flüssig und konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden — einander sehr ähnlich. Ihre Siedepuncte differirten nur um 5—6°. Das specifische Gewicht ergab nur geringe Abweichungen (Phenylessigsäuremethylaether 1.0815; die isomere Verbindung 1.0685, beide bei 17° C.). Im Geruch besitzen die Aether, wie die Säuren grosse Aehnlichkeit. Die Oxydation mit rauchender Salpetersäure, welche an beiden Körpern unter genau gleichen Bedingungen ausgeführt wurde, ergab aber sofort ein frappant verschiedenes Resultat. Tropft man Phenylessigsäuremethylaether in kalte rauchende Salpetersäure, so verschwindet das Oel, ohne irgendwelche äusserlich kenntliche Reaction und man gewinnt durch Eintragen des Gemisches in Eiswasser den schön krystallisirten p-Nitromethylaether vom Schmelzpunkt 54° C. Stellt man denselben Versuch mit der isomeren Verbindung an, so wird jeder Tropfen des Aethers unter explosionsartigem Aufzischen wie Terpentinöl von der Salpetersäure aufgenommen und in ein unerquickliches, braungelbes Harz verwandelt. In ähnlicher Weise konnte noch eine ganze Reihe von charakteristischen Unterschieden constatirt werden.

Die Untersuchungen über diese Verbindungen sind, wie gesagt, noch viel zu wenig abgeschlossen, um Hypothesen über ihre Constitution aufzustellen. Ganz auffallend ist die Aehnlichkeit, welche die Körper in ihrem Verhalten mit den Terpenen zeigen; nur scheint es in unserem Falle fast noch schwieriger zu sein zu einigermassen gut charakterisirten Umsetzungsproducten zu gelangen, als bei jenen Verbindungen, bei deren Untersuchung dem Forscher bekanntlich ganz besondere Schwierigkeiten in den Weg treten.

Diazoessigaether und Anilin.

Beide Körper wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Bildung von **Anilidoessigaether** (Phenylglycinaether) aufeinander ein

$$CHN_2CO_2 \cdot R + C_6H_5NH_2 = C_6H_5NH \cdot CH_2CO_2 \cdot R + N_2.$$

Gleiche Moleküle von Diazoessigsäureaethylaether und Anilin wurden in kleinen Mengen zusammen erhitzt bis Gasentwicklung eintrat, worauf die Reaction ohne weiteres Erwärmen unter stürmischem Aufschäumen von Stickstoff zu Ende ging. Das überdestillirte Product erstarrte in der Vorlage zu einer gelben krystallinischen Masse. Dieselbe wurde durch Abpressen von einem nebenbei entstehenden, intensiv süsslich riechenden Oele befreit und mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei sich die Verbindung in farblosen Blättern ausschied, welche aus Aether umkrystallisirt wurden.

0.2711 g gaben mit CuO verbrannt 0.6645 g CO_2 und 0.1823 g H_2O; entsprechend 0.1812 g C und 0.02025 g H.

0.3108 g gaben mit CuO verbrannt bei 10° C. und 719 mm 21.8 cbc N; entspr. 0.02468 g N bei 0° C. u. 760 mm.

berechnet auf $C_6H_5NHCH_2CO_2 \cdot C_2H_5$ p. C.:		gefunden p. C.:
$C_{10} = 120$	67.04 C	66.83 C
$H_{13} = 13$	7.27 H	7.47 H
$N = 14$	7.82 N	7.94 N
$O_2 = 32$	17.87 O	17.76 O
$M = 179$	100.00	100.00

Anilidoessigsäureaethylaether krystallisirt aus Aether in farblosen, grossen, pentagonal begrenzten Tafeln, welche bei 58—59° schmelzen. Der neutral reagirende Körper ist in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Er destillirt mit Wasserdämpfen unzersetzt und kann aus mässig

concentrirter heisser Kalilauge, ohne Veränderung zu erleiden, umkrystallisirt werden.

Derselbe Körper, durch Erwärmen von Chloressigaether mit Anilin dargestellt, schmilzt nach Meyer[1]) zwischen 57 u. 59° C.

15 g Anilin und 5 g Diazoessigsäuremethylaether wurden im geschlossenen Rohr während dreier Sommermonate bei Kellertemperatur liegen gelassen. Nach dem Oeffnen des Rohrs, an dessen Wandungen sich vereinzelte Krystalle ausgeschieden hatten, entwich Stickstoff in Strömen. Die Flüssigkeit enthielt keine unveränderte Diazoverbindung mehr. Das Product wurde auf dem Wasserbade von überschüssigem Anilin befreit und erstarrte hierauf nach einigen Tagen über Schwefelsäure vollständig zu fächerförmig gruppirten Krystallnadeln. Dieselben wurden auf einer porösen Platte abgepresst und ergaben aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt über 5 g farblose Substanz.

0.3781 g gaben mit CuO verbrannt bei 12° C. und 721 mm 28.0 cbc N; entspr. 0.03151 g N bei 0° C. und 760 mm.

Berechnet auf $C_6H_5CONHCH_2CO_2{\cdot}CH_3$ p. C.:		Gefunden p. C.:
N = 14	8.48 N	8.33 N

Anilidoessigsäuremethylaether krystallisirt aus Aether in langen, schmalen, rechtwinklig begrenzten Platten, aus Weingeist in kleinen Plättchen oder Nädelchen, welche bei 48° C. schmelzen. Der Schmelzpunkt der aus Chloressigsäuremethylaether und Anilin dargestellten Verbindung [1]) wird ebenfalls bei 48° C. angegeben.

Diazoessigaether und Säureamide.

Gemäss der Leichtigkeit, mit welcher Anilin und Diazoessigsäure Anilidoessigsäure bilden, hätte man erwarten dürfen, dass Benzamid oder Acetamid sich glatt mit Diazoessigaether

1) Meyer: B. d. d. ch. G. VIII, 1157.

unter Stickstoffaustritt zu Aethern des Benzoyl- resp. Acetylglycocolls vereinigen würden.

$$CHN_2CO_2 \cdot R + C_6H_5CONH_2 = \underset{\text{Hippursäuraether}}{C_6H_5CONH \cdot CH_2CO_2 \cdot R} + N_2$$

Dies scheint aber nicht der Fall zu sein; ich habe weder Hippursäure- noch Acetursäureaether erhalten können.

Gleiche Moleküle von *Benzamid und Diazoessigsäureaethylaether* wirkten scheinbar bei 150° C. lebhaft auf einander ein. Die krystallinisch erstarrte Schmelze wurde mit Aether ausgezogen, wobei sehr viel unangegriffenes Benzamid zurückblieb. Nach dem Verdunsten des Filtrates hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, welcher durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zunächst noch etwas Benzamid, dann aber eine beträchtliche Menge von einer in grossen, spiessigen Prismen krystallisirenden Verbindung ausschied, welche bei 95—96° schmilzt und ihren Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren nicht weiter verändert. Hippursäureaethylaether schmilzt aber bei 60.5° C. [1]) Die erhaltene neutral reagirende Verbindung wurde nicht näher untersucht. In späterer Zeit habe ich durch Zersetzung von Diazoessigaether in der Hitze bei Gegenwart sehr verschiedener Substanzen häufig eine kleine Menge von nadelförmigen Krystallen erhalten, welche zwischen 96 und 98° C. schmelzen und sehr wahrscheinlich der Klasse der Azinverbindungen angehören. Ich vermuthe, dass auch der bei obiger Reaction erhaltene Körper der Zersetzung der Diazoverbindung für sich, ohne Betheiligung des Benzamids, seine Entstehung verdankt.

Phenylhydrazin und Diazoessigaether wirkten durch monatelanges Liegen bei Sommertemperatur nicht aufeinander ein. Bei 100° C. findet indessen schon lebhafte Stickstoffentwicklung statt, daneben entweicht etwas Ammoniak. Der Rückstand erstarrt zu einer farblosen, krystallisirenden Masse, welche noch nicht näher untersucht wurde. Der Schmelzpunkt der

1) Conrad: J. pr. Ch. [2] 15, 247.

aus Alkohol umkrystallisirten Verbindung liegt zwischen 134 und 36° C.

Säurechloride und Diazoessigaether. Benzoylchlorid oder Acetylchlorid scheinen nur sehr schwierig auf Diazoessigaether einzuwirken. — Phosphorpentachlorid ruft in einer Lösung von Diazoessigaether in Chloroform lebhafte Stickstoffentwicklung hervor. Die resultirenden Körper wurden ebenfalls noch nicht näher studirt.

Oxydation der Diazoverbindungen.

Die beschriebenen fetten Diazoverbindungen werden in neutraler oder alkalischer Lösung von Oxydationsmitteln sehr leicht angegriffen und dadurch rasch vollkommen zerstört. Aus einer wässrigen Lösung von neutralem Silbernitrat wird durch Schütteln mit einem Tropfen Diazoessigaether sofort das Metall niedergeschlagen. Ebenso reduziren Diazoacetamid und Diazosuccinaminsäureaether Silber, Quecksilber und Kupfer aus neutralen wässrigen Salzlösungen schon in der Kälte. Fehling's Lösung wird bei Zimmertemperatur nicht von Diazoessigaether angegriffen; nach schwachem Erwärmen wird jedoch Kupferoxydul unter explosionsartiger Gasentwicklung ausgeschieden. Diazoacetamid und Diazosuccinaminsäureaether reduziren dagegen Fehling's Lösung auch beim Kochen nicht. Diazoessigaether wird von Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung sofort lebhaft oxydirt. Es beginnt sehr bald Gasentwicklung unter völliger Zerstörung der Substanz.

Die näheren Vorgänge bei diesen Oxydationserscheinungen, deren Klarlegung durch die Empfindlichkeit der Diazokörper, namentlich gegen saure Flüssigkeiten, sehr erschwert wird, wurde nicht weiter verfolgt; sie bietet auch weniger Interesse dar, als der für die Feststellung der Constitution dieser Verbindungen entscheidende Process, welcher unter dem Einfluss reduzirender Mittel vor sich geht.

Reduction der Diazoverbindungen [1]).

Die Diazoverbindungen der Fettreihe werden durch Reduction mittelst Zinkstaub und Eisessig in Hydrazinverbindungen übergeführt; diese sind unbeständiger Natur und zerfallen rasch weiter in Ammoniak und die Amidosäure, aus welcher die Diazoverbindung durch Einwirkung von salpetriger Säure hervorgegangen ist.

Reduction der Diazoessigsäure. — Diazoessigaether wird in 3 — 4 Volumen Aether aufgelöst, Eisessig im Ueberschuss zugefügt und solange Zinkstaub eingetragen, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Der Aether geräth hierbei in heftiges Sieden. Die Flüssigkeit wird verdampft, der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen und mit Schwefelwasserstoff von Zink befreit, das Filtrat mit Salzsäure versetzt, zur Trockne verdunstet und mit wenig Wasser wieder aufgenommen. Versetzt man die Lösung hierauf mit Platinchlorid, so fällt sofort nahezu die berechnete Menge des entstandenen Ammoniaks als **Platinsalmiak** aus.

0.2781 g bei 110° C. getrocknete Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.1224 g Pt.

Berechnet auf $PtCl_6(NH_4)_2$ p. C.:		Gefunden p. C.:
Pt = 196.7	44.14 Pt	44 01 Pt

Dasselbe wird abfiltrirt, die Lösung wieder mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat zur Trockne verdunstet. Es hinterbleibt ein gut krystallisirter Rückstand, welcher aus salzsaurem Glycin $CH_2NH_2COOH \cdot HCl$ besteht. Glänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 180°. Derselbe wird mit absolutem Alkohol überschichtet und Salzsäuregas eingeleitet, bis die Krystalle vollständig in Lösung gegangen sind. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von **salzsaurem Glycinaethylaether**; die Nadeln schmelzen nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 144° C.

---

1) Curtius: B. d. d. ch. G. XVII, 957.

0.2187 g gaben 0.2238 g AgCl; entsprechend 0.05537 g Cl.

Berechnet auf $CH_2NH_2CO_2C_2H_5HCl$ p. c.:		Gefunden p. C.:
Cl = 35.5	25.45 Cl	25.31 Cl

Die Reduction der Diazoessigsäure verläuft demnach entsprechend der Gleichung:

$$CHN_2CO_2H + 3H_2 = NH_3 + CH_2NH_2COOH.$$

Reduction der Diazobernsteinsäure. — Das Rohproduct der Einwirkung von Natriumnitrit auf Asparaginsäurediaethylaetherchlorhydrat wurde genau ebenso wie Diazoessigaether mittelst Zinkstaub und Eisessig reduzirt. Nach der Abscheidung des **Platinsalmiaks**

0.7516 g mit Alkohol ausgekochte und bei 110° getrocknete Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.3303 g Pt.

Berechnet auf $PtCl_6(NH_4)_2$ p. C.:		Gefunden p. C.:
Pt = 196.7	44.14 Pt	44.00 Pt

und dem Entfernen von überschüssigem Platin mit Schwefelwasserstoff wurde das Filtrat zunächst mit Barytwasser gekocht, um den Aether der Asparaginsäure vollständig zu verseifen, durch Kohlensäure überschüssiges Barium entfernt und hierauf solange Kupfersulfatlösung zugesetzt, bis kein schwefelsaurer Baryt mehr gefällt wurde. Aus dem Filtrat krystallisirte beim Einengen **asparaginsaures Kupfer** in warzenförmigen, ultramarinblauen Massen aus. Das Salz wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es nur schwer löslich ist, in himmelblauen Nadelbüscheln gewonnen, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch drei Moleküle Krystallwasser besitzen. Letzteres entweicht erst über 140° vollständig; gegen 150° zersetzte sich die Substanz.

0.3505 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bis 145° erhitzt 0.0810 g H_2O ab und lieferten nach dem Glühen 0.1107 g CuO; entsprechend 0.08824 g Cu.

Berechnet auf $\begin{matrix}CHNH_2CO_2\\ \\ CH_2CO_2\end{matrix}\!\!>\!Cu + 3\,H_2O$ p. C.:		Gefunden p. C.:
Cu = 63	25.40 Cu	25.18 Cu
$3\,H_2O$ = 54	21.77 H_2O	23.11 H_2O

Ritthausen[1]) hat ein Kupfersalz der Asparaginsäure mit 4½ Molekül Krystallwasser erhalten.

Die Hauptmenge der gewonnenen Kupferverbindung wurde mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt und die in kleinen Täfelchen sich ausscheidende Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse führte zu der erwarteten Zusammensetzung der **Asparaginsäure**. Die Krystalle der auf diesem Wege erhaltenen Säure schienen in Wasser nicht unerheblich löslicher zu sein, als diejenigen der aus Asparagin dargestellten Asparaginsäure. Genauere Versuche konnten wegen Mangel an Material nicht angestellt werden.

0.1488 g gaben mit CuO verbrannt 0.1955 g CO_2 und 0.0720 g H_2O; entsprechend 0.05331 g C und 0.007998 g H.

0.1304 g gaben bei 18° C. und 725 mm 12.4 cbc N; entspr. 0.01248 g N bei 0° C. und 760 mm.

Berechnet auf $\begin{matrix}CHNH_2COOH\\ \vert\\ CH_2COOH\end{matrix}$ p. C.:		Gefunden p. C.:
C_4 = 48	36.08 C	35.82 C
H_7 = 7	5.26 H	5.37 H
N = 14	10.46 N	10.52 N
O_4 = 64	48.20 O	48.29 O
M = 133	100.00	100.00

Diazobernsteinsäure wird demnach nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CN_2COOH\\ \vert\\ CH_2COOH\end{matrix} + 3\,H_2 = NH_3 + \begin{matrix}CHNH_2COOH\\ \vert\\ CH_2COOH\end{matrix}$$

zu Ammoniak und Asparaginsäure reducirt.

1) Ritthausen: J. pr. Ch. 107. 268.

Dieser Process ist für die Constitution der Diazobernsteinsäure resp. Diazosuccinaminsäure entscheidend. Er beweist, dass die beiden Stickstoffatome mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind. Der aus Diazosuccinaminsäureaether mittelst Jod erhaltene Dijodsuccinaminsäureaether ist somit zweifellos ein Derivat der unsymmetrischen Dijodbernsteinsäure.

Hydrazinessigsäure, Hydrazinbernsteinsäure. — Bevor das Molekül der Diazoverbindungen durch Reduction völlig in Ammoniak und Amidosäuren zerfällt, bilden sich Hydrazinverbindungen.

$$CHN_2CO_2 \cdot R + 2\,H_2 = CH_2NH\,NH_2CO_2 \cdot R$$

Hydrazinessigaether

Wegen der grossen Löslichkeit ihrer Chlorhydrate in Wasser und Alkohol konnten dieselben bis jetzt nicht isolirt werden. Die von Zink befreiten Lösungen reduciren schon in der Kälte Fehling's Lösung bei längerem Stehenlassen, durch Erwärmen auf 40—50° sofort. Erst durch mehrmaliges Eindampfen zur Trockne wird diese Fähigkeit vollständig aufgehoben. Giesst man die aetherische Eisessiglösung nach der Reduction von Diazoessigaether mit Zinkstaub ab und verdunstet dieselbe nach Entfernung des Zinks mittelst Schwefelwasserstoff im Vacuum, so erhält man eine schlecht krystallisirende, zerfliessliche Masse (das essigsaure Salz des Hydrazinessigaethers), welche noch kein Chlorammonium enthält und Fehling's Lösung schon in der Kälte reducirt. Ein Theil dieses Rückstandes gab mit Natriumnitrit behandelt neben lebhafter Stickstoffentwicklung von zersetztem Ammoniak herrührend Diazoessigaether zurück, welcher auf die beschriebene Weise gereinigt wurde.

0.2107 g gaben mit verdünnter So_4H_2 gekocht bei 24° C. und 719 mm 45 cbc N; entspr. 0,04819 g N bei 0° C. und 760 mm.

berechnet auf $CHN_2CO_2C_2H_5$ p. C.:		gefunden p. C.:
$N_2 = 28$	24.57 N.	22.88 N

Der Rest der essigsauren Hydrazinverbindung wurde mit Wasser aufgenommen, mit wenig Salzsäure versetzt und wiederum über Schwefelsäure zur Trockne eingedunstet. Aus dem nun besser krystallisirten Rückstande konnte ein Chlorhydrat in Gestalt stecknadelkopfgrosser, weisser Krystalle von den Formen des Granatoëders isolirt werden. Dieselben reduzirten nach sorgfältigem Abpressen Fehling's Lösung und schmolzen bei 197° unter Gasentwicklung zu einem klaren Glase. Leider war das Material zu einer Analyse nicht ausreichend. In freiem Zustande scheinen diese Hydrazine noch unbeständiger zu sein, wie der Glycinaether.[1]) Durch Zusatz von Natronlauge zu der Lösung des Chlorhydrats zersetzen sich dieselben sofort.

Zersetzungserscheinungen der Diazoverbindungen ohne gleichzeitige Einwirkung fremder Körper; „Azinverbindungen".[2])

Wenn sich Diazoessigsäure oder Diazobernsteinsäure mit irgend einem Körper unter Stickstoffentwicklung verbindet, so verläuft gleichzeitig, wenn auch oft nur in verschwindend geringem Masse, eine secundäre Reaction, welche darauf beruht, dass mehrere Moleküle der Diazoverbindung sich unter Elimirung nur eines Theiles ihres Stickstoffes zu eigenthümlichen, complicirt zusammengesetzten Körpern verbinden.

In demselben Sinne zersetzen sich die Diazoverbindungen ausschliesslich, wenn sie bis in die Nähe ihres Siedepunktes anhaltend erwärmt werden. Der unreine Diazobernsteinsäureaether erleidet diese Umwandlung sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur.

---

1) Curtius: B. d. d. ch. G. XVI, 754.

2) Curtius: B. d. d. ch. G. XVIII, 1302; Curtius und Koch: ib. 1299.

Azinbernsteinsäure aus Diazobernsteinsäure. — Lässt man rohen Diazobernsteinsäuremethylaether längere Zeit stehen, so kann man sehr bald eine schwache, continuirliche Stickstoffentwicklung beobachten, während die Flüssigkeit immer öliger wird. Mischt man nach einiger Zeit 2 Vol. Aether zu, so scheidet sich alsbald eine reichliche Menge von weissen, nadelförmigen Krystallen aus. Schneller erhält man dieselbe Verbindung, wenn man den Aether auf 80° solange erwärmt, bis kein Stickstoff mehr entbunden wird.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol änderte sich der Schmelzpunkt der erhaltenen Substanz nicht mehr. Die Analysen ergaben Zahlen, welche zunächst die Formel $C_6H_8NO_4$ mit Sicherheit erkennen lassen.

1) 0.1417 g gaben mit CuO verbrannt 0.2373 g CO_2 und 0.0663 g H_2O; entspr. 0.06471 g C und 0.007365 g H.
   0.1519 g gaben mit CuO verbrannt bei 14° C. und 712 mm 12.3 cbc N; entsprechend 0.01354 g N bei 0° C. und 760 mm.
2) 0.14615 g gaben mit CuO verbrannt 0.2448 g CO_2 und 0.06845 g H_2O; entspr. 0.06676 g C und 0.007605 g H.

berechnet auf $C_6H_8NO_4$ p. C.:		gefunden p. C.:	
$C_6 = 72$	45.57 C	1) 45.67 C	2) 45.66 C
$H_8 = 8$	5.06 H	5.199 H	5.202 H
$N = 14$	8.86 N	8.917 N	—
$O_4 = 64$	40.51 O	40.21 O	—
$M = 158$	100.00	100.00	—

Die Zusammensetzung des neuen Körpers ist also gleich der des Diazobernsteinsäuremethylaethers minus 1 Atom Stickstoff. Da aber der Stickstoff als Gas austritt, sind an der Bildung des Körpers wenigstens 2 Moleküle Diazoverbindung betheiligt, und zwar müssen die beiden Moleküle sich mit einander vereinigen, da ein Körper von der Zusammensetzung $C_6H_8NO_4$ nicht denkar ist. Es folgt daraus, dass die gefun-

dene Formel wenigstens verdoppelt werden muss. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung

$$2\ \begin{matrix} CN_2CO_2CH_3 \\ | \\ CH_2CO_2CH_3 \end{matrix} = C_{12}H_{16}N_2O_8 + N_2.$$

Dieser Körper ist keine Diazoverbindung mehr. Er ist farblos und liefert weder durch Kochen mit Säuren noch mit Alkalien Stickstoff oder Ammoniak. Erhitzt man ihn mit Barytwasser, so entweicht Methylalkohol und ein selbst in kochendem Wasser schwer lösliches Barytsalz von der Zusammensetzung $C_8H_4N_2O_8Ba_2$ scheidet sich aus.

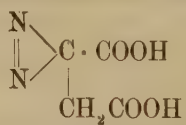
1) 0.2606 g bei 110° getrocknete Substanz gaben mit Schwefelsäure gefällt 0.22525 g $BaSO_4$; entspr. 0.1324 g Ba.

2) 0.1245 g bei 150° getrocknete Substanz gaben geglüht und mit SO_4H_2 eingedampft 0.11115 g $BaSO_4$; entsprechend 0.06534 g Ba.

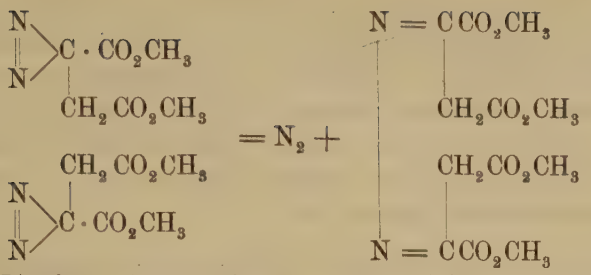
berechnet auf $C_8H_4N_2O_8Ba_2$ p. C.:		gefunden p. C.:	
$Ba_2 = 274$	51.70 Ba	1) 50.82 Ba	2) 52.49 Ba

Die ursprüngliche Verbindung repräsentirt also den Methylaether einer 4 basischen Säure.

Da der Diazobernsteinsäure aber zweifellos die unsymmetrische Constitution



zukommt, so kann die Bildung eines Körpers aus 2 Molekülen Diazobernsteinsäuremethylaether von der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}N_2O_8$, welcher noch vier methylirte Carboxylgruppen enthält, im Sinne der Gleichung



2 Mol. Diazobernsteinsäureaether unsymm. Azinbernsteinsäureaether

gedacht werden. Denn die Wasserstoffbestimmungen beweisen, ganz abgesehen davon, dass der Körper unmöglich während seiner Entstehung Wasserstoff aufgenommen oder verloren haben kann, dass in der Verbindung noch vier Wasserstoffatome ausser den zwölf, vier Methylgruppen angehörigen, vorhanden sind. Die Annahme, dass die beiden Stickstoffatome der Verbindung mit Wasserstoff in irgend einer Weise zu Imid- oder Amidgruppen zusammengetreten sind, bleibt daher ausgeschlossen.

Ein Körper von der angegebenen Constitution kann als Hydrazin $NH_2 — NH_2$ aufgefasst werden, in welchem je zwei Wasserstoffatome durch den zweiwerthigen, in Folge seiner Entstehung aus der Diazobernsteinsäure $\begin{matrix} CN_2\,CO_2\,H \\ | \\ CH_2\,CO_2\,H \end{matrix}$ unsymmetrisch zu denkenden Bernsteinsäurerest $\left(\begin{matrix} C\,CO_2\,CH_3 \\ | \\ CH_2\,CO_2\,CH_3 \end{matrix}\right)''$ vertreten sind.

Um an diese Beziehung zu erinnern, habe ich der zu Grunde liegenden Säure den Namen „unsymmetrische Azinbernsteinsäure“ gegeben.

Unsymmetrischer Azinbernsteinsäuremethylaether $C_8H_4N_2O_8(CH_3)_4$ krystallisirt aus Wasser und Alkohol in zarten, weissen, seideglänzenden Krystallbüscheln, welche aus langen, stark anisotropen Prismen bestehen. In siedendem

Aether, in kaltem Wasser und Alkohol sind dieselben schwer löslich, in der Hitze nehmen die beiden letzteren Lösungsmittel den Körper leicht auf. Die wässrige Lösung reagirt neutral, wird aber durch anhaltendes Kochen allmählich unter Bildung von freier Azinbernsteinsäure zersetzt. Azinbernsteinsäuremethylaether schmilzt unzersetzt zwischen 149 und 150°; er ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die unsymmetrische Azinbernsteinsäure selbst ist noch nicht näher untersucht worden. Sie ist in Wasser leicht löslich, kann durch Aether der wässrigen Lösung nicht entzogen und nur schwierig zum Krystallisiren gebracht werden. Ihre Salze scheinen durchweg schwer löslich zu sein. Besonders characteristisch ist in dieser Beziehung das Bariumsalz.

Unsymmetrisches azinbernsteinsaures Barium $C_8H_4N_2O_8Ba_2$ (bei 150°) scheidet sich als weisses, krystallinisches Pulver ab, wenn man den Methylaether der Säure durch Kochen mit Barytwasser verseift. Das Salz ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Durch Erhitzen an der Luft verglimmt es und geht fast ohne Abscheidung von Kohle schnell in reines kohlensaures Barium über.

Azinbernsteinsäure aus Diazoessigaether. — Erhitzt man Diazoessigaether anhaltend auf dem Wasserbade, so kann man in der Flüssigkeit keine Entwicklung von Gasblasen beobachten, wird der Apparat aber mit einem Gasleitungsrohr versehen, so bemerkt man alsbald, dass dennoch sehr langsam Stickstoff entbunden wird. Die Gasentwicklung wird gesteigert, sobald die Wasserbadtemperatur um 10—20° überschritten wird und geht etwa 10° unter dem Siedepunkt des betreffenden Aethers in einen continuirlichen, lebhaften Strom über.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass eine abgewogene Menge von reinem Methyl- oder Aethylaether im Oelbad auf 120—130° erhitzt und der austretende Stickstoff gemessen wurde.

Substanz:	Angewandt. Menge	Temperatur:	berechnet auf d. Ausscheidg. des Gesammtstickstoffs.	berechnet auf einen Verlust von 3/4 d. Stickstoffgehaltes.	gefunden:
Aethylaether $CHN_2CO_2 \cdot C_2H_5$	5.3 g	130—135°	1039 cbc N	772 cbc N	790 cbc N
Aethylaether $CHN_2CO_2C_2H_5$	7.0 g	130°	1372 cbc N	1027 cbc N	1050 cbc N
Methylaether $CHN_2CO_2CH_3$	5.0 g	115—120°	1115 cbc N	836 cbc N	825 cbc N

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass gerade 3/4 des Stickstoffs als Gas austritt, oder dass 4 Moleküle Diazoessigaether im Sinne der Gleichung:

$$4CHN_2CO_2 \cdot R = C_8H_4N_2O_8 \cdot R_4 + 3N_2$$

3 Moleküle Stickstoff verlieren.

Die so gewonnenen, neutral reagirenden, stickstoffhaltigen Aether lassen sich im Vacuum nicht zum Krystallisiren bringen. Kocht man dieselben mit Barytwasser, so werden sie unter Abspaltung der betreffenden Alkohole rasch verseift; es resultirt das äusserst schwer lösliche **Barytsalz** der zugehörigen Säure. Letzteres wurde durch wiederholtes Aufnehmen mit verdünnter Salzsäure, Kochen der Lösung mit Thierkohle und Fällen durch Barytwasser sorgfältig gereinigt, bei 150° getrocknet und der Analyse unterworfen. Hiebei ergab sich die erwartete Zusammensetzung $C_8H_4N_2O_8Ba_2$.

1) 0.2654 g gaben mit CuO verbrannt 0.1359 g CO_2, 0.1977 g $BaCO_3$ (= 0.1801 g CO_2) und 0.0239 g H_2O; entspr. 0.04910 g C, 0.002656 g H und 0.1375 Ba.

   0.1968 g gaben mit CuO verbrannt bei 1° C. und 721 mm 9.5 cbc N; entspr. 0.01115 g N bei 0° C. u. 760 mm.

2) 0.1540 g gaben geglüht 0.1142 g CO_3 Ba; entspr. 0.07941 g Ba.

3) 0.2553 g gaben geglüht und mit SO_4H_2 versetzt 0.2232 g SO_4Ba; entsprechend 0.1312 Ba.

Berechnet auf $C_8H_4N_2O_8Ba_2$ p. C.:		Gefunden p. C.:		
$C_8 = 96$	18.1 C	1) 18.5 C	—	—
$H_4 = 4$	0.7 H	1.0 H	—	—
$N_2 = 28$	5.3 N	5.7 N	—	—
$Ba_2 = 274$	51.7 Ba	51.8 Ba	3) 51.4 Ba	2) 51.6 Ba
$O_8 = 128$	24.2 O	23.0 O	—	—
$M = 530$	100.0	100.0	—	—

Die analysirten Proben rührten von verschiedenen Darstellungen her. Erst durch längeres Erhitzen auf 150° erhält man ein Salz von constantem Gewicht. Zum Zwecke der Bariumbestimmung kann die Substanz nach kurzem Glühen im Platintigel direct als Bariumcarbonat gewogen werden. Die nachherige Ueberführung in das Sulfat ergab in 3 Fällen fast genau dieselben Procentzahlen für Barium, welche aus der Berechnung des gewogenen Carbonates erhalten wurden.

Suspendirt man das reine Bariumsalz in Aceton, versetzt dasselbe mit etwas weniger Schwefelsäure als zur vollständigen Fällung des Baryts erforderlich ist, und lässt die Lösung 24 Stunden stehen, so gewinnt man durch Eindampfen des Filtrates, Fällen durch Alkohol-Aether und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen, weissen, flockigen Masse aus Wasser die überaus leicht lösliche **symm. Azinbernsteinsäure** in glänzenden weissen Nadelbüscheln. Sie zerfliesst an der Luft und schmilzt bei 245° C. unter gänzlicher Zersetzung. — Versetzt man ihre Lösung mit Barytwasser, so gewinnt man dasselbe schwerlösliche Bariumsalz zurück, aus welchem der Körper durch Schwefelsäure abgeschieden wurde.

Dieses Barytsalz $C_8H_4N_2O_8Ba_2$ und also auch der zugehörige Methylaether $C_{12}H_{16}N_2O_8$ haben demnach dieselbe Zusammensetzung wie die entsprechenden aus Diazobernsteinsäure erhaltenen Azinverbindungen. Die aus Diazobernsteinsäure und aus Diazoessigsäure gewonnenen Producte sind in der That ihrem ganzen Verhalten nach einander ausserordentlich ähnlich. Der Methylaether der aus Diazoessigsäure erhaltenen Verbindung konnte

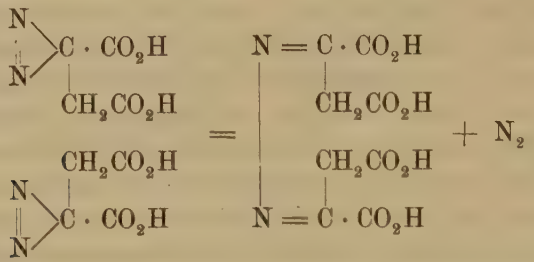
aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden, während der unsymmetrische Azinbernsteinsäuremethylaether ein leicht krystallisirender Körper vom Schmelzpunct 149—50° ist.

Leitet man einen Strom von trocknem Ammoniakgas in Diazoessigaether, welchen man bis in die Nähe seines Siedepunctes erhitzt hat, so resultirt ein aus Alkohol in prachtvollen weissen Nadeln krystallisirender Aether vom Schmelzpunkt 96°. Derselbe giebt durch Verseifen mit Barytwasser ebenfalls ein in heissem Wasser schwerlösliches Barytsalz. Die Analyse ergab annähernd die Zusammensetzung des *Azinbernsteinsäureaethylaethers* $C_{16}H_{24}N_2O_8$. Durch Einleiten von Cyangas in warmen Diazoessigaether, durch Erhitzen von Diazoessigaether mit Benzamid und mit Paraldehyd wurde ebenfalls immer ein aus Alkohol in Nadeln krystallisirender Körper erhalten, dessen Schmelzpunct zwischen 95 und 98° lag. In allen Fällen beruht die Entstehung dieser Verbindungen wahrscheinlich nur auf der freiwilligen Zersetzung des Diazoessigaethers ohne Eingriff der mit ihm in Contact gebrachten Substanzen und repräsentirt ein Derivat der Azinbernsteinsäure, dessen Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist.

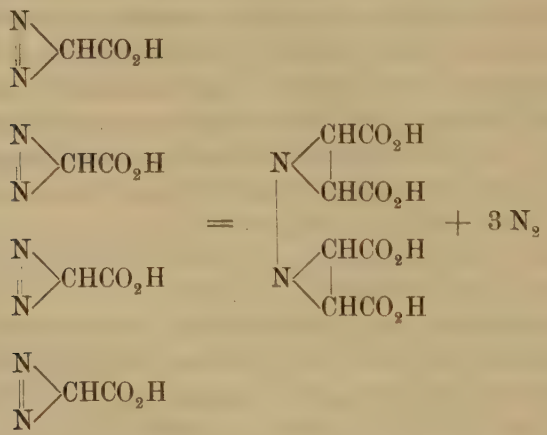
Die aus Diazoessigsäure und die aus Diazobernsteinsäure gewonnenen Azinbernsteinsäuren sind wahrscheinlich nicht identisch, sondern isomer. Eine einfache Deutung ihrer constitutionellen Verschiedenheit kann durch die Annahme gegeben werden, dass in der aus Diazobernsteinsäure dargestellten Verbindung die Stickstoffatome an Kohlenstoffatome derselben ursprünglichen Methylengruppen, in der aus Diazoessigsäure erhaltenen Säure dagegen an Kohlenstoffatome verschiedener Methylengruppen gebunden sind, eine Hypothese, welche bei der unsymmetrischen resp. symmetrischen Vertheilung der Wasserstoffatome in einem durch Vereinigung von 2 Molekülen Diazobernsteinsäure resp. von 4 Molekülen Diazoessigsäure unter partiellem Stickstoffaustritt zu Stande kommenden Atomcomplex durchaus wahrscheinlich ist. Die aus Diazoessigsäure hervorgehende Azinverbindung soll daher als symmetrische Azinbernsteinsäure, der

ihr isomere Körper als unsymmetrische Azinbernsteinsäure bezeichnet werden.

Nachstehende Gleichungen mögen diese Auffassung interpretiren:



2 Mol. Diazobernsteinsäure = unsymm. Azinbernsteinsäure + N_2.



4 Mol. Diazoessigsäure = symm. Azinbernsteinsäure + 3 N_2.

Azinverbindungen der aromatischen Reihe. — In Bezug auf die Bildung von Azinverbindungen existirt zwischen den aromatischen und den fetten Diazokörpern eine nicht zu verkennende Analogie. Das freie Diazobenzol [1]), die freie Diazobenzoesäure [2]) zerfallen, wie Griess beobachtet hat, wenn sie aus ihren Verbindungen mit Säuren abgeschieden werden, nur

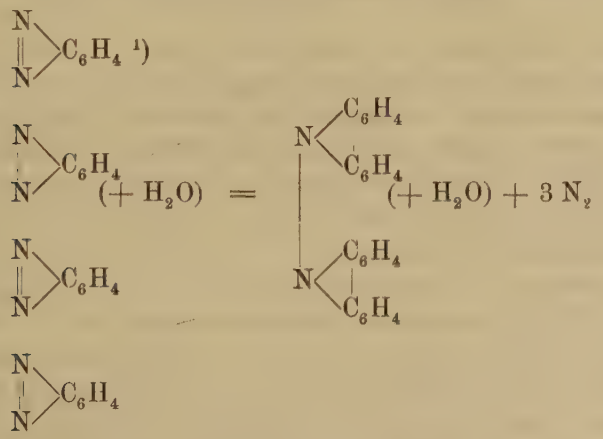
1) Griess: Annalen Ch. Ph. 137, 78.

2) Griess: J. pr. Ch. [2] 1, 107 Anmerkung.

ausserordentlich viel leichter und schneller noch als die in freiem Zustande relativ beständigen fetten Diazofettsäureaether, nach den Gleichungen

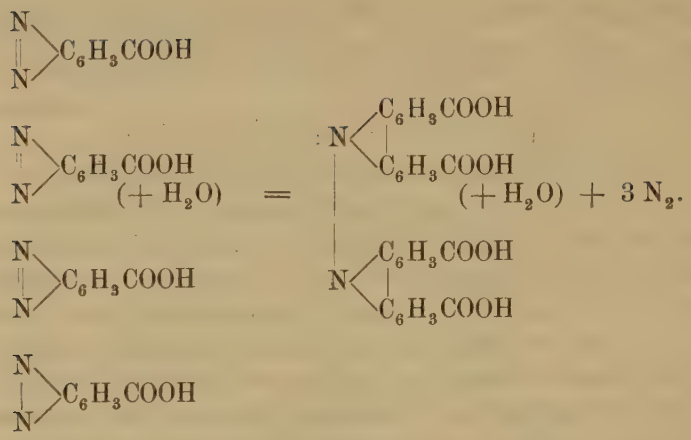
$$4\,C_6H_4N_2 + H_2O = C_{24}H_{18}N_2O + 3\,N_2$$
$$4\,C_6H_3N_2CO_2H + H_2O = C_{28}H_{18}N_2O_9 + 3\,N_2$$

in die sogenannten „braunrothen Substanzen", die unzertrennlichen Begleiter aller Zersetzungsformen von aromatischen Diazoverbindungen, und in Stickstoff. Es vereinigen sich also ebenso 4 Mol. Diazobenzol resp. 4 Mol. Diazobenzoesäure unter Verlust von 3 Mol. Stickstoff zu einer neuen, noch 2 Atome Stickstoff enthaltenden Verbindung, wie aus 4 Molekülen Diazoessigaether unter Abgabe von 3 Molekülen Stickstoff Azinbernsteinsäureaether entsteht. Nur enthalten diese Verbindungen nach Griess' Beobachtungen stets noch ein Molekül Wasser. Betrachtet man diese Körper ebenfalls als Derivate des Hydrazins, so ist der aus dem Diazobenzol entstehende Körper als Azindiphenyl (+ H_2O), die von der Diazobenzoesäure abgeleitete Säure als Azindiphenyldicarbonsäure (+ H_2O) aufzufassen.



4 Mol. Diazobenzol = Azindiphenyl + 3 N_2.

1) Es werden hier der Uebersichtlichkeit halber die alten Griess'schen Formeln für Diazobenzol und Diazobenzoesäure zu Grunde gelegt.



4 Mol. Diazobenzoesäure = Azindiphenyldicarbonsäure + 3 N_2

III. Abtheilung.

Ueber Pseudodiazoacetamid.

Ich habe schon im ersten Theile dieser Abhandlung beschrieben, dass man durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Diazoessigaether bei gewöhnlicher Temperatur Diazoacetamid CHN_2CONH_2 erhält. Setzt man das Gefäss, in welchem sich die Lösung befindet, aber wochenlang strenger Winterkälte aus, so scheidet sich eine gelbe, krystallinische Substanz in nicht unbeträchtlichen Mengen aus.

Dieser neue Körper repräsentirt das Ammonsalz einer sich wie eine Säure verhaltenden Verbindung, deren Analyse zu derselben empirischen Formel führt, wie die des Diazoacetamids. Ich habe dieser Verbindung vorläufig die Bezeichnung „Pseudo-Diazoacetamid“ beigelegt. Der zunächst durch Einwirkung von Ammoniak auf Diazoessigaether bei niedriger Temperatur erhaltene Körper mag demnach als „Pseudo-Diazoacetamidammonium“ bezeichnet werden.

Löst man dieses citronengelbe, schön krystallisirende Ammonsalz in Wasser auf und versetzt die gut gekühlte Lösung mit Essigsäure im Ueberschuss, so fällt ein hochgelbes, schwer lösliches, krystallinisches Pulver aus, das **Pseudodiazoacetamid** $(C_2H_3N_3O)_3$. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit Eiswasser gewaschen und über Schwefelsäure auf einer porösen Platte in Vacuum getrocknet.

2) 0.1696 g gaben mit CuO verbrannnt[1]) 0.1791 g CO_2; entspr. 0.04884 g C.

1) 0.1734 g gaben mit CuO verbrannt 0.1835 g CO_2 und 0.0579 g H_2O; entspr. 0.05004 g C und 0.006433 g H.

1) 0.0860 g gaben bei 7° C. und 712 mm 37.4 cbc N; entspr. 0.042476 g N bei 0° C. und 760 mm.

berechnet auf $(C_2H_3N_3O)x$	p. C.:	gefunden	p. C.:	
$C_2 = 24$	28.23 C	1) 28.87 C	2) 28.79 C	
$H_3 = 3$	3.53 H	3.71 H	—	
$N_3 = 42$	49.41 N	49.39 N	—	
$O = 16$	18.83 O	18.03 O	—	
$M = (85)x$	100.00	100.00	—	

1) Die Kohlenstoffbestimmungen des Pseudodiazoacetamids und seiner Salze, welche nach dem Mischen der Substanz mit feinem Kupferoxyd in einem Platinschiffchen im Luftstrom bewerkstelligt wurden, fielen stets zu hoch aus, weil der bei der Zersetzung auftretende Stickstoff merkwürdiger Weise in reichlicher Menge Verbindungen mit Sauerstoff eingeht. Da diese Körper ausserdem sehr viel explosiver sind, als die bis dahin untersuchten fetten Diazoverbindungen und in Folge dessen bei Beginn der Operation stets kleine Verpuffungen eintreten, werden die entstehenden Gase trotz der grossen Oberfläche des vorgelegten Kupfers nicht vollständig reducirt. Wenn die Verbrennung nicht mit grosser Vorsicht eingeleitet wurde, trat der Fall wiederholt ein, dass das Gas in der ersten Kugel des Kaliapparates durch salpetrige Säure gelb gefärbt erschien. Bei den Stickstoffbestimmungen machte sich dieser Fehler weniger geltend, obwohl auch hier, den Kohlenstoffbestimmungen entsprechend, zuweilen etwas zu niedrige Zahlen gefunden wurden, da dieselben mit einer kleinen Menge Substanz (0.1 g), welche mit einer

Diese Analysen, welche mit Material aus drei getrennten Darstellungen ausgeführt wurden, ergeben also für das Pseudodiazoacetamid dieselbe einfachste Zusammensetzung $C_2H_3N_3O$ wie für das wirkliche Diazoacetamid. Die Eigenschaften beider sind total verschiedene.

Pseudodiazoacetamid bildet ein äusserst feines, krystallinisches Pulver von einer prachtvoll feurigen, rein gelben Farbe, welches unter dem Mikroskop betrachtet aus sehr kleinen, mehr oder weniger regelmässig begrenzten, quadratischen Blättchen besteht. Dieselben lassen das Licht mit lebhaft gelber Farbe durchfallen und sind anisotrop. In kaltem Wasser, verdünnter Salzsäure und in Eisessig ist es schwer löslich und erleidet erst nach längerer Zeit durch Berührung mit diesen Körpern eine Zersetzung, welche sich durch Bildung von Stickstoffbläschen an den Wandungen der Gefässe bemerkbar macht. Auch bei Wintertemperatur lässt es sich deshalb nicht aus Wasser umkrystallisiren. In Alkohol, in Aether, Benzol u. s. w. ist es so gut wie unlöslich.

Pseudodiazoacetamid, dessen einfachste Zusammensetzung, wie aus dem Folgenden ersichtlich wird, verdreifacht werden muss, röthet deutlich blaues Lackmuspapier und zwar verhält es sich sich wie eine zweibasische Säure, indem zwei Atome Wasserstoff durch Metalle oder durch Ammonium vertreten werden können. Diese Salze sind zum Theil schwerlich löslich. Mit dem eigentlichen Diazoacetamid theilt es nur die Eigenschaft, dass es, mit verdünnter Natronlauge übergossen, schon in der Kälte unter gleichzeitiger Entbindung von Stickstoff lebhaft Ammoniak entwickelt. Ein gelb gefärbtes Natronsalz bleibt zurück. Kocht man Pseudodiazoacetamid mit Barytwasser, so scheidet sich unter Ammoniakentwicklung ein schwer lösliches Barytsalz aus. Von Jod wird es nur schwierig angegriffen

sehr langen Schicht Kupferoxyd sorgfältig gemischt wurde, ausgeführt werden konnten. Bei den Verbrennungen der normalen Derivate der Diazoessigsäure habe ich das Auftreten von salpetriger Säure nicht beobachtet.

und geht damit nicht in Dijodacetamid über. Erwärmt man es mit Wasser, so wird die gelbe Lösung unter Aufschäumen von Stickstoff in kurzer Zeit farblos und hinterlässt beim Verdunsten eine in mikroskopischen, anisotropen Blättchen krystallisirende farblose Substanz, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Dieselbe reagirt schwach sauer und ist in verdünnter Natronlauge mit gelbrother Farbe sehr leicht löslich; beim Erwärmen damit wird Ammoniak abgespalten. Diese Substanz gibt mit Mercuronitriat einen weissen, beim Erhitzen wieder verschwindenden Niederschlag. Fehling'sche Lösung giebt zunächst eine rothe Färbung (Wirkung des Alkali); beim Kochen damit scheidet sich eine schwarzbraune Kupferverbindung aus. Ein ähnlicher Niederschlag entsteht durch Kochen mit Kupferacetat. Silbernitrat bewirkte in der Kälte keine Veränderung, beim Kochen damit wurde langsam Silber reducirt. Leider reichte das Material noch nicht aus, um diesen für die Constitution des Pseudodiazoacetamids entscheidenden Körper genauer zu untersuchen.

Pseudodiazoacetamid verpufft nach längerem Trocknen im Vaccuum, wenn man es in Schmelzröhrchen erhitzt, bei 132 bis 133°. Auf dem Platinblech rasch erhitzt, flammt es wie Schiesspulver auf. Erhitzt man den Körper stark im Reagensrohr, so wird unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes viel Blausäure entwickelt; gleichzeitig entsteht ein weisses Sublimat. Neutralisirt man die Lösung von Pseudodiazoacetamid in Wasser mit Ammoniak, so schlägt die hochgelbe Farbe der Flüssigkeit in hellgelb um. Das in derselben nun enthaltene Ammonsalz ist beträchtlich heller gelb gefärbt, als die ursprüngliche Säure. Auf Zusatz von Essigsäure wird die frühere Färbung wieder hergestellt. Pseudodioazoacetamid färbt Fehling'sche Lösung in der Kälte lebhaft grün (Diazoacetamid blutroth). Beim Kochen damit entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag. Silber und Quecksilber werden erst durch Kochen mit Pseudodiazoacetamid aus den Lösungen ihrer Salze reducirt.

Salze des Pseudodiazoacetamids.

Pseudodiazoacetamid-Ammonium, $(C_2H_3N_3O)_3 \cdot 2NH_3$, scheidet sich bei der oben angegebenen Behandlung von Diazoessigaether mit Ammoniak in citronengelben, nadelförmigen Krystallen aus.

7 g Diazoessigsäuremethylaether mit 60 cm 25 proc. Ammoniak im Rohr eingeschlossen, gaben nach 12 Tagen bei Winterkälte 0.8 g Pseudodiazoacetamidammonium. Die Bildung des Körpers schreitet nur ausserordentlich langsam vorwärts.

Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als durchsichtige, wohlausgebildete, rechtwinklig begrenzte Tafeln von rein gelber Farbe. Sie sind lebhaft anisotrop, löschen parallel ihren Kanten aus und gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an. In kaltem Wasser ist dieses Salz ziemlich schwer löslich. Es lässt sich nicht umkrystallisiren, da die wässrige Lösung durch längeres Stehen Zersetzung erleidet. Trägt man den Körper in verdünnte kalte Natronlauge ein, so wird sofort Ammoniak abgespalten. Die trockne Substanz verliert im Vacuum über Schwefelsäure kein Ammoniak. Essigsäure fällt, wie schon erwähnt, aus der wässrigen Lösung die freie Säure. Pseudodiazoacetamidammonium schmilzt gegen 155° unter Gasentwicklung und völliger Zersetzung. Beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es sehr lebhaft.

1) 0.28905 g gaben mit CuO verbrannt 0.2807 g CO_2 und 0.12815 g H_2O; entspr. 0.07656 g C und 0.01423 g H.

2) 0.2143 g gaben mit CuO verbrannt 0.2081 g CO_2 und 0.0945 g H_2O; entspr. 0.05675 g C und 0.01050 g H.

1) 0.0885 g gaben mit CuO verbrannt bei 9° C. und 711 mm 41.7 cbc N; entspr. 0.04687 g N bei 0° C. u. 760 mm.

2) 0.0777 g gaben mit CuO verbrannt bei 11° C. und 723 mm 36.2 cbc N; entspr. 0.04081 g N bei 0° C. u. 760 mm.

berechnet auf $(C_2H_3N_3O)_3\,2\,NH_3$ p. C.:[1]		gefunden p. C.:	
$C_6 = 72$	25.00 C.	1) 26.49 C	2) 26.48 C
$H_{15} = 15$	5.19 H	4.92 H	4.90 H
$N_{11} = 154$	53.28 N	52.97 N	52.81 N
$O_8 = 48$	16.53 O	15.62 O	15.81 O
$M = 289$	100.00	100.00	100.00

Aus diesem Ammoniumsalz lassen sich mit Leichtigkeit die übrigen Salze des Pseudodiazoacetamids darstellen.

Bariumacetat und Natriumnitrat geben zu der mässig concentrirten Lösung des Salzes gefügt keine Niederschläge. Auf Zusatz von Silbernitrat entsteht:

Pseudodiazoacetamidsilber, $C_6H_7N_9O_5Ag_2 + 1\,1/2\,H_2O$ als voluminöser, eigelber Niederschlag, welcher in Wasser fast unlöslich ist und beim Erwärmen damit sofort Silber reducirt. Dieser überaus lichtempfindliche Körper bildet mikroskopische, gelb durchscheinende, schwach anisotrope Kryställchen, welche beim Erhitzen wie Schiesspulver verpuffen.

Der Gehalt an Silber und Stickstoff entspricht genau dem Verhältniss von 2 : 9. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure scheint der Körper noch 1 1/2 Moleküle Krystallwasser zu enthalten, welche noch nicht direct bestimmt werden konnten.

1) 0.05245 g hinterliessen durch Glühen 0.02285 g Ag.

2) 0.06915 g hinterliessen durch Glühen 0.0303 g Ag.

---

1) In Bezug auf diese Analysen gilt ganz besonders die bei dem Pseudodiazoacetamid selbst gemachte Anmerkung. Obgleich die Gesammtanalyse der Formel $(C_2H_3N_2O)_2 \cdot NH_3$ viel besser Rechnung trägt,

Berechnet		Gefunden
C_4	25.7	26.5 pCt.
H_9	4.8	4.9 „
N_7	52.4	52.9 „

spricht das gefundene Verhältniss von Silber zu Stickstoff wie 2:9 des aus diesem Ammoniumsalze dargestellten Silbersalzes nachdrücklich zu Gunsten der Formel $(C_2H_3N_3O)_3 \cdot 2NH_3$.

1) 0.1472 g gaben mit CuO verbrannt bei 0° C. und 715 mm 33.3 cbc N; entspr. 0.03765 g N bei 0° C. und 760 mm.

Berechnet auf $C_6H_7N_9O_5Ag_2 + 1^1/_2H_2O$	p. C.:	Gefunden	p. C.:
$N_9 = 126$	25.40 N	1) 25.58 N 2)	—
$Ag_2 = 216$	43.54 Ag	43.57 Ag	43.81 Ag

Pseudodiazoacetamid-Quecksilber, durch Fällen einer wässrigen Lösung von Pseudodiazoacetamid mit Mercuronitrat dargestellt, bildet ein sehr beständiges, grünlich gelbes Pulver, welches das Licht mit gelber Farbe durchfallen lässt und zwischen gekreuzten Nicols stark anisotrop erscheint. Es verpufft beim Erhitzen mit grosser Lebhaftigkeit. In kaltem Wasser ist es schwer löslich; die Lösung reducirt beim Kochen metallisches Quecksilber.

Das **Kupfersalz**, durch Kupferacetat gefällt, bildet einen rothbraunen, schwer löslichen Niederschlag, welcher das Licht in dünnen Schichten gelb durchscheinen lässt.

Das **Bleisalz,** welches auf Zusatz von Bleinitrat ausgeschieden wird, ist hellgelb und in viel kaltem Wasser löslich.

Ueber die Bildungsweise und Constitution des Pseudodiazoacetamids.

Die Constitution des Pseudodiazoacetamids ist noch nicht festgestellt. Dieselbe wird erst dann ermittelt werden können, wenn diejenige Verbindung erkannt worden ist, in welche, wie schon bei der Besprechung der Eigenschaften des Pseudodiazoacetamids erwähnt wurde, dieser Körper durch Erwärmen mit mit Wasser unter Eliminirung des Stickstoffs übergeht. Indessen erscheint eine Reihe von analytischen Daten, welche durch Zersetzung von Pseudodiazoacetamid und seiner Ammoniakverbindungen mittelst Salzsäure gewonnen worden sind, mit den schon früher angegebenen gemeinsam betrachtet, besonders

geeignet über die näheren Bestandtheile dieser merkwürdigen Verbindungen, namentlich über die verschiedenartigen Functionen des Stickstoffs in denselben einiges Licht zu verbreiten.

Kocht man Pseudodiazoacetamid oder eines seiner Salze mit verdünnter Salzsäure, so entfärbt sich die Lösung unter Aufschäumen von Stickstoff und enthält reichliche Mengen von Chlorammonium. Beide wurden in der früher angegebenen Weise bestimmt. Sowohl beim Pseudodiazoacetamid wie bei seinem Ammonsalz ergab sich zunächst übereinstimmend die überraschende Thatsache, dass nur $^2/_3$ des postulirten Diazostickstoffs als solcher abgespalten wird. Da nun die Zusammensetzung des Silbersalzes des Pseudodiazoacetamids gelehrt hat, dass die einfachste Formel $C_2H_3N_3O$ wenigstens verdreifacht werden muss, so folgt daraus, dass von den neun Stickstoffatomen des Körpers nicht sechs, sondern vier Atome in Gestalt zweier Diazogruppen $(N=N)''$ vorhanden sind.

1) 0.0845 g *Pseudodiazoacetamid* gaben mit verdünnter HCl gekocht bei 13° C. und 723 mm 8.8 cbc N; entsprechend 0.009886 g N bei 0° C. und 760 mm.

0.07810 g *Pseudodiazoacetamidammonium* gaben mit verdünnter HCl gekocht bei 16° C. u. 722 mm 13.1 cbc N; entsprechend 0.01450 g N bei 0° C. und 760 mm.

2) 0.0407 g *Pseudodiazoacetamid* gaben mit verdünnter Schwefelsäure gekocht bei 15° C. und 720 mm 7.2 cbc N; entsprechend 0.007943 g N bei 0° C. und 760 mm.

Zersetzte Pseudoverbindung	berechnet auf N_6 p. C.:	berechnet auf N_4 p. C.:	gefunden p. C.:
Pseudodiazoacetamid $C_6H_9N_9O_3$	32.9 N	22.0 N	1) 20.4 N 2) 19.5 N
Pseudodiazoacetamidammonium $C_6H_{15}N_{11}O_3$	29.1 N	19.4 N	18.6 N

Die Platinbestimmungen ergaben weiter, dass bei der Zersetzung des Pseudoamids mit Salzsäure von den übrigbleibenden 5 Stickstoffatomen ausser den 3, jedenfalls als Amide fungirenden noch eines, also im Ganzen 4 Stickstoffatome in Ammoniak übergeführt werden, während bei derselben Operation dem ganz entsprechend das Ammoniumsalz dieser Verbindung noch 2 Atome Stickstoff mehr, also im Ganzen 6 Stickstoffatome als Ammoniak ausgibt.

0.04845 g Pseudodiazoacetamid gaben mit verdünnter Salzsäure gekocht und mit $PtCl_4$ eingedampft 0.07555 g Pt; entsprechend 0.01075 g N.

0.07810 g Ammonsalz gaben ebenso behandelt 0.16345 g Pt; entsprechend 0.02327 g N.

Zersetzte Pseudoverbindung	berechnet auf N_6 p. C.:	berechnet auf N_4 p. C.:	gefunden p. C.:
Pseudodiazoacetamid $C_6H_9N_9O_3$	27.7 N	22.0 N	(15.6 Pt) 22.2 N
Zersetzte Pseudoverbindung	**berechnet auf N_7 p. C.:**	**berechnet auf N_6 p. C.:**	**gefunden p. C.:**
Pseudodiazoacetamidammonium $C_6H_{15}N_{11}O_3$	33.9 N	29.1 N	(20.9 Pt) 29.8 N

Da Pseudodiazoacetamid zwei Wasserstoffatome enthält, welche durch Silber vertreten werden können, die empirische Zusammensetzung des Körpers aber unbedingt ausschliesst, dass in demselben ein freies Carboxyl enthalten ist, so sind es höchst wahrscheinlich die Wasserstoffatome zweier Imide, welche durch Metalle ersetzt werden. Diese Folgerung schliesst eine weitere in sich: dass in zweien von drei Molekülen Diazoacetamid CHN_2CONH_2, welche an dem Aufbau der Pseudoverbindung betheiligt sind, das Wasserstoffatom des Methins sich mit je

einem Atom Stickstoff zu Imid verbunden hat, denn es bleibt ausgeschlossen, dass in die neue Verbindung mehr Wasserstoffatome eintreten können als in den ursprünglichen drei Molekülen Diazoacetamid $(CHN_2CONH_2)_3$ vorhanden gewesen sind.

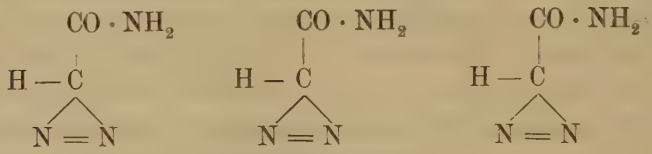
In welcher Weise können aber mehrere Moleküle Diazoacetamid mit einander in Verbindung treten, ohne dass irgend welche Atomcomplexe entfernt oder neu zugeführt werden?

Die leichte Umwandlung von Diazoessigsäure oder Diazobernsteinsäure in Azinbernsteinsäure lässt es als nicht unwahrscheinlich zu, dass auch bei der Bildung der Pseudoverbindungen allein eine Verschiebung der Stickstoffatome der Diazogruppen die Vereinigung mehrerer Moleküle Diazoacetamid veranlasst. Die Bildung der Azinverbindungen hat gelehrt, dass in den fetten Diazoverbindungen die beiden Stickstoffatome der Gruppe $\left(C\begin{array}{l}N\\ \|\\ N\end{array}\right)''$ nicht allein das Bestreben haben sich gemeinschaftlich von ihrem Kohlenstoffatom loszulösen, sondern auch eine unverkennbare Neigung zeigen sich von einander zu entfernen, und zwar in der Weise, dass das eine sich lostrennende Stickstoffatom der Diazogruppe mit einem ebensolchen Atom einer zweiten, aus einem weiteren Molekül Diazoverbindung herstammenden Diazogruppe als Stickstoffmolekül austritt.

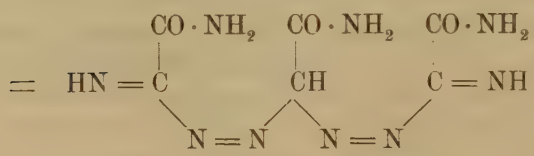
Uebertragen wir nun diese durch das Experiment nachgewiesenen Erscheinungen auf den der directen Beobachtung nicht zugänglichen Bildungsmechanismus der Pseudoamidverbindungen, so lässt sich eine einfache Vorstellung über die vermuthliche Constitution dieser Körper gewinnen, wenn wir annehmen, dass in diesem Falle, wo die Vereinigung der Diazoacetamidmoleküle bei sehr niedriger Temperatur vor sich geht, die sich loslösenden und sich von neuem untereinander vereinigenden Stickstoffatome nicht als Gas austreten, sondern in der Verbindung erhalten bleiben, und zwar wieder in Gestalt zweiwerthiger Radicale $(N = N)''$, in welchen jedoch nun die beiden Stickstoffatome nicht mit einem und demselben, sondern

mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen nach Art der aromatischen Azokörper verbunden sind.

Nachstehendes Schema möge zur Erläuterung dieser Vorstellung dienen:

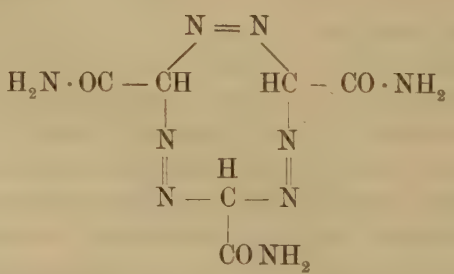


3 Mol. Diazoacetamid



= Pseudodiazoacetamid.

Denkbar wäre es natürlich auch, dass diese Vereinigung dreier Moleküle Diazoacetamid nur durch Verschiebung der Diazogruppen zu Stande käme, dass demnach auch alle 6 Stickstoffatome sich wieder untereinander zu 3 Diazogruppen vereinigten und folglich ein Körper $C_6H_9N_9O_3$ entstünde, welcher durch die Formel



ausgedrückt werden müsste.

Gegen diese Auffassung sprechen aber zwei wichtige, experimentell festgestellte Thatsachen: erstens, dass nur vier,

nicht sechs Atome Stickstoff durch Kochen mit Säuren als Gas abgespalten werden und zweitens, dass gerade zwei Atome Silber in die Verbindung eintreten.

Mit der Annahme, dass im Pseudodiazoacetamid der Wasserstoff zweier Methingruppen des Diazoacetamids in Imidwasserstoff übergegangen ist, ist nur die eine, analytisch ermittelte Thatsache vorläufig nicht in directen Einklang zu bringen, dass nämlich beim Kochen mit Säuren nicht fünf, sondern nur vier Atome Stickstoff in Ammoniak übergeführt werden, dass es also den Anschein gewinnt, als ob neben den drei Amiden des Körpers nur eine Imidgruppe vorhanden sein könne. So lange aber die Componenten, in welche das Pseudodiazoacetamid nach Abspaltung von Ammoniak und Stickstoff zerfällt, unbekannt sind, ist es unmöglich irgend einen Anhalt darüber zu gewinnen, was für eine Funktion in diesem Falle das fünfte Stickstoffatom im Pseudodiazoacetamid ausübt. A priori ist aber durchaus nicht nothwendig anzunehmen, dass auch die zweite Imidogruppe ebenfalls durch Kochen mit Salzsäure eliminirt werden muss, sondern ebensogut denkbar, dass dieselbe mit einem Theil des Kohlenstoffs und Sauerstoffs eine neue, selbstständige Verbindung eingeht, welche durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren nicht angegriffen wird.

Schliesst man Diazoessigaether mit der 8 fachen Menge concentrirten wässrigen Ammoniaks in Röhren ein, und überlässt die Lösung bei Kellertemperatur Monate lang sich selbst, so scheidet sich ebenfalls ein gelber, schön krystallisirter Körper aus, welcher aber kein Pseudodiazoacetamidammonium ist. Aus 30 g Methylaether wurden nach 9 Monate langem Liegen 1½ g dieser Substanz erhalten. Dieselbe verändert sich bei 210° noch nicht, während das Ammonsalz des Pseudodiazoacetamids schon bei 155° schmilzt. Sie ist in Wasser unlöslich, wird aber von heissem wässrigem Alkali unter Ammoniakentwicklung aufgenommen. Durch Kochen mit Säuren gibt diese Verbindung keinen Stickstoff mehr als Gas aus. Uebergiesst man sie mit

kalter, mässig concentrirter Salpetersäure, so wandelt sie sich schnell und quantitativ in einen prachtvollen, carmoisinrothen, krystallisirten **Farbstoff** um, welcher in Wasser, Aether und Alkohol ganz unlöslich ist und sich unverändert aufbewahren lässt. Die Krystalle lösen sich in Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe schon in der Kälte leicht auf und werden auf Zusatz von Säuren wieder unverändert ausgefällt. Erwärmt man jedoch die alkalische Lösung oder überlässt dieselbe längere Zeit sich selbst, so verliert die durch Säuren wieder ausgeschiedene Substanz ihre Farbe allmählich vollkommen.

Diese Körper entwickeln wie die Pseudoverbindungen beim Erhitzen viel Blausäure. Ihre Zusammensetzung konnte noch nicht ermittelt werden.

Vergleichende Uebersicht von characteristischen Unterschieden, welche zwischen Diazoacetamid und Pseudodiazoacetamid bestehen.

Diazoacetamid CHN_2CONH_2	Pseudodiazoacetamid $(CHN_2CONH_2)_3$
Zolllange, goldgelbe Prismen aus Wasser oder Alkohol.	Feurig-hochgelbes, äusserst feines krystallinisches Pulver.
Auf Pflanzenpapier ohne Einfluss.	Röthet Lakmuspapier.
Schon in kaltem absolutem Alkohol und in Wasser leicht löslich.	Unlöslich selbst in heissem absolutem Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser.
Scheidet sich aus concentrirtem wässrigem Ammoniak unverändert wieder aus.	Gibt mit Ammoniak das schön krystallisirende Ammonsalz $C_6H_7N_9O_3(NH_4)_2$.
Wird durch Jod quantitativ in Dijodacetamid CHJ_2CONH_2 übergeführt.	Wird von Jod nicht wesentlich angegriffen und liefert damit kein Dijodacetamid.
Spaltet durch verdünnte Säuren allen Diazostickstoff gasförmig ab.	Spaltet durch verdünnte Säuren $^2/_3$ des postulirten Gehaltes an Diazostickstoff gasförmig ab.
Zersetzt sich heftig durch verdünnte Mineralsäuren, schon durch Essigsäure in der Kälte.	Wird von verdünnter Mineralsäure erst nach längerem Stehen angegriffen.
Gibt beim Uebergiessen mit verdünnter, kalter Natronlauge langsam Ammoniak ab.	Entwickelt mit verdünnter kalter Natronlauge übergossen lebhaft Ammoniak unter Fällung eines gelbgefärbten Natronsalzes.
Reduzirt Silber, Quecksilber, Kupfer aus ihren Salzlösungen in der Kälte. Wässriges Silbernitrat wird dabei anfangs blutroth gefärbt.	Gibt ein beständiges Silber-, Quecksilber- und Kupfersalz. Erst durch Erwärmen der wässrigen Lösungen werden die Metalle reduzirt.
Giebt mit Fehling's Lösung zunächst blutrothe Färbung, welche durch Kochen in Dunkelgrün umschlägt.	Färbt Fehling's Lösung in der Kälte lebhaft grün; beim Kochen damit scheidet sich ein schwarzbrauner Niederschlag aus.